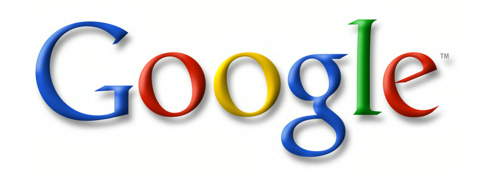
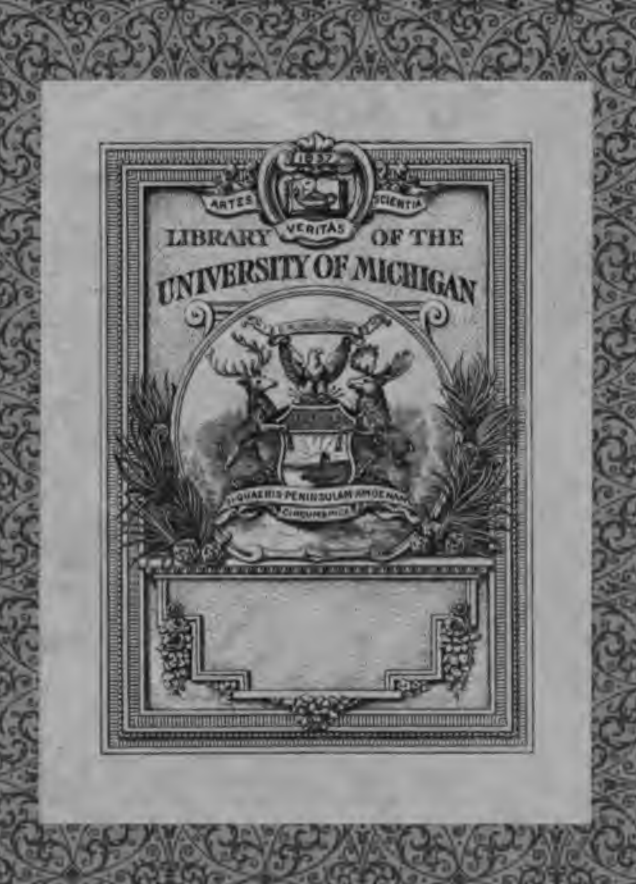
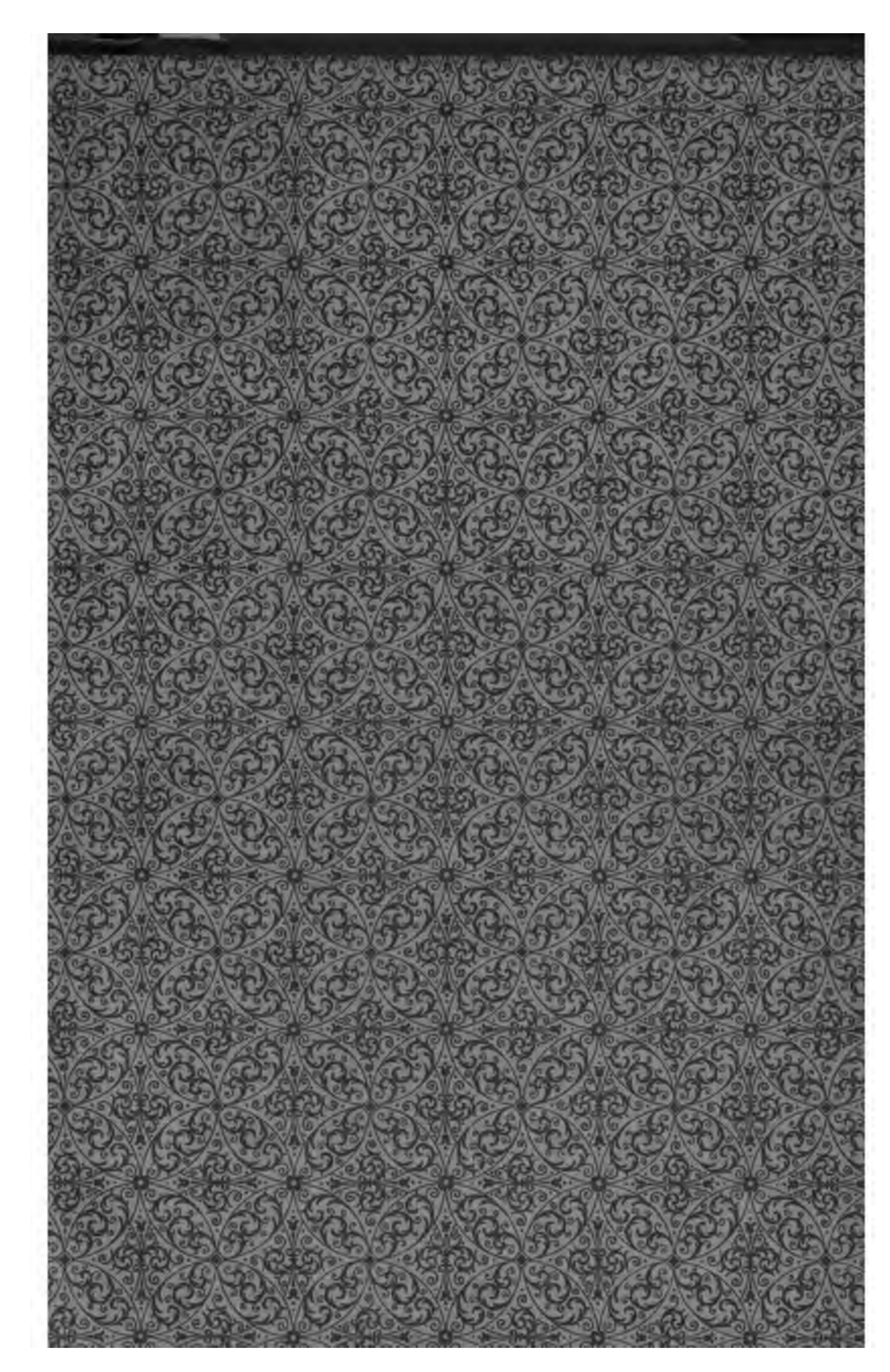



1837
ARTES
VERITAS
SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE





Ausführliches Handbuch

der

PHOTOGRAPHIE

von

Regierungrath Dr. **Josef Maria Eder.**

Mit etwa 2000 Holzschnitten und 19 Tafeln.

Dreizehntes Heft.
(Vierten Bandes zweites Heft.)

Halle a. S.
Verlag von Wilhelm Knapp.
1899.

Die

Lichtpausverfahren, die Platinotypie

und

verschiedene Copirverfahren

ohne Silbersalze.

(Cyanotypie, Tintenbilder, Einstaubverfahren, Urancopien, Anthrakotypie, Negrographie etc.)

Von

Regierungsrath Dr. **Josef Maria Eder,**

Director der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien, k. k. Professor an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

Mit 10 Holzschnitten.

Zweite vermehrte und verbesserte Auflage.

Halle a. S.

Verlag von Wilhelm Knapp.

1899.



Inhalt des dreizehnten Heftes.



NEUNZEHNTES CAPITEL.

DIE WICHTIGSTEN ZUM COPIREN VERWENDETEN LICHTEMPFINDLICHEN EISENSALZE.

I. Eisen-Verbindungen.

Sehr viele Eisenoxydsalze (Ferrisalze), sowie Uranylsalze, zersetzen sich bei Gegenwart von organischen Substanzen im Lichte zu Eisenoxydulsalzen (Ferrosalzen), respective Uranosalzen, und eignen sich, bei zweckentsprechender Ausnutzung dieser Reaction, zu photographischen Copirprocessen.

Anorganische Eisenoxydsalze sind in der Regel für sich allein gegen Licht sehr beständig (z. B. Eisenchlorid, Ferrisulfat u. s. w.), bei Gegenwart von organischen Substanzen, z. B. Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Papier, Gelatine etc. gehen sie im Lichte mehr oder weniger rasch in Oxydulsalze über, indem die organische Substanz oxydirt wird. (Vergl. Bd. 1, S. 170.)

Wegen grosser Lichtempfindlichkeit sind besonders in Betracht zu ziehen: Ferricitrat = citronensaures Eisenoxyd[1]) und Ammoniumferricitrat = citronensaures Eisenoxydammoniak[2]), Ferrioxalat = oxalsaures Eisenoxyd,

---

1) Wird eine Lösung von Citronensäure bei 60 Grad C. mit frisch gefälltem Eisenoxyd gesättigt und die rothbraune Lösung eingetrocknet, so entsteht citronensaures Eisenoxyd oder Ferricitrat als amorphes Salz von der Formel $(C_6 H_5 O_7)_2 \cdot Fe_2 + 6 H_2 O$; es ist im Wasser leicht löslich. Es wird in der Regel in dünnen Schichten auf Porzellan getrocknet und bildet dann rothbraune Schuppen. Beim andauernden Kochen zersetzt es sich und bildet Oxydulsalz.

2) Das braune Doppelsalz Ammoniumferricitrat hat entweder die Formel $(C_6 H_5 O_7)_3 \cdot Fe_2 \cdot (NH_4)_3$ oder $4 Fe C_6 H_5 O_7 \cdot 3 (NH_4)_3 \cdot C_6 H_5 O_7 \cdot 3 Fe (OH)_3$. Es ist im Wasser leicht löslich. — Ausserdem kommt ein grünes Ammoniumferricitrat im Handel vor, welches sich vom braunen, durch seine Zusammensetzung unterscheidet. Es wird von Merk in Darmstadt erzeugt, hat nach Valenta's Analyse die Formel $5 Fe C_6 H_5 O_7 \cdot 2 (NH_4)_3 \cdot C_6 H_5 O_7 \cdot NH_4 \cdot C_6 H_7 O_7 + 2 H_2 O$ und liefert lichtempfindlichere Schichten (bei der Cyanotypie) als das braune Doppelsalz (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1898. S. 448).

und seine Doppelsalze, deren Zusammensetzung und photographischen Eigenschaften von dem Verfasser eingehend untersucht wurden.[1])

---

1) In der Abhandlung „Zur Kenntniss der Eisenoxalate und einiger ihrer Doppelsalze" von Eder und Valenta (Sitzungsber. der k. Akad. d. Wissensch. in Wien 1880, Bd. 82; Octoberheft) sind diese Verbindungen beschrieben und wir geben einen Auszug hieraus:

I. Ferrioxalat. $Fe_2(C_2O_4)_3$. Digerirt man eine Lösung von Oxalsäure bei gewöhnlicher Temperatur und bei Lichtausschluss durch mehrere Tage mit überschüssigem, frisch gefällten Ferrihydroxyd, so bildet sich eine grünlichgelbe Lösung, welche beim Verdunsten einen braunen Syrup hinterlässt, welcher nicht zum Krystallisiren zu bringen ist. Es ist das normale Ferrioxalat $Fe_2(C_2O_4)_3$. Auch bei vollständigem Lichtausschluss ist die Lösung des Ferridoxolates nicht sehr beständig. Es genügt ein zwei- bis vierstündiges Erhitzen auf 100° C., um eine theilweise Reduction des Eisenoxydes zu Oxydul zu bewirken. Dagegen hält sich die Lösung bei monatelangem Aufbewahren bei 15—30° C. gänzlich unverändert. Beim Vermischen einer Lösung von normalem Ferrioxalat mit ungefähr ebensoviel Oxalsäure als sie schon enthält, geht die Farbe in eine hellgrüne über. Wahrscheinlich ist dieser Farbenwechsel durch das Entstehen eines sauren Ferrioxalates, welches ebenfalls nicht krystallisirbar ist, bedingt.

II. Basische Ferrioxalate. Beim Vermischen von Eisenchlorid oder anderen Eisenoxydsalzen mit nicht überschüssigem Ammoniumoxalat bildet sich beim längeren Stehen ein rothbrauner Niederschlag von basischem Ferrioxalat. Rascher erfolgt er nach Zusatz von Weingeist.

III. a. Normales smaragdgrünes Kalium-Ferrioxalat mit 3 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 + 6\,H_2O$. Dieses Salz bildet sich beim Vermischen einer Eisenchloridlösung mit soviel Kaliumoxalatlösung, dass die gelbe Farbe in eine grüne übergeht. In reinerer Form entsteht es beim Vermischen von Ferrioxalat mit Kaliumoxalat. — Das Kalium-Ferrioxalat krystallisirt sehr leicht und kann deshalb leicht gereinigt werden. Es bildet prachtvolle, smaragdgrüne Krystalle. In Wasser ist es schwierig löslich. 1 Theil des Salzes braucht bei 17° C. 15 Theile Wasser, bei 100° C. 0,85 Theile Wasser zu seiner Lösung. Die wässerige Lösung ist (bei Lichtausschluss) in der Hitze sehr beständig; selbst drei Tage langes Sieden veranlasst nicht einmal das spurenweise Entstehen von Ferrooxalat. Durch Ferridcyankalium wird das Kalium-Ferrioxalat blau gefällt, jedoch löst sich der Niederschlag sofort wieder mit blauer Farbe auf.

b. Olivenbraunes Kalium-Ferrioxalat mit 1 Mol. Kaliumoxalat. $Fe_2(C_2O_4)_4 \cdot K_2 + 5\,H_2O$. Krystallisirt schwierig. Es ist in Wasser leicht löslich.

IV. Normales smaragdgrünes Natrium-Ferrioxalat. $Fe_3(C_2O_4)_3 \cdot Na_6 + 11\,H_2O$. Wird ähnlich wie das entsprechende Kaliumsalz dargestellt. Die Darstellung durch Lösen von Ferrihydroxyd in saurem Natriumoxalat ist vorzuziehen, weil das beim Mischen von Eisenchlorid und Natriumoxalat sich bildende Chlornatrium vermöge der leichten Löslichkeit des Doppelsalzes nicht leicht von letzterem zu trennen ist. Das Salz krystallisirt in grossen, prachtvoll smaragdgrünen Krystallen, welche luftbeständig sind. Es ist in Wasser leicht löslich. 1 Theil des Salzes löst sich bei 17° C. in 1,69 Theilen Wasser, bei 100° C. in 0,55 Theilen Wasser.

V. Normales Ammonium-Ferrioxalat. $Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot (NH_4)_6 + 8\,H_2O$. Aehnlich wie das entsprechende Kalium- oder Natriumdoppelsalz hergestellt. Es

II. Photochemische Zersetzung der Lösungen von Eisenverbindungen.

Ueber die Zersetzung verschiedener Eisenverbindungen im Lichte haben wir bereits im I. Bande dieses Werkes berichtet. Verschiedene dieser photochemischen Processe wurden ferner vom Verfasser im Jahre 1880 genauer untersucht.[1])

Eine wässerige Lösung von Ferrioxalat (= oxalsaures Eisenoxyd) zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_3 = 2(Fe \cdot C_2O_4) + 2\,CO_2.$$

Das Kalium-Ferrioxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässeriger Lösung eine rasche Veränderung im Lichte, was zuerst Bussy im Jahre 1838 beobachtete.[2]) Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz.

Die wässerige Lösung des Kalium-Ferrioxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung

$$Fe_2(C_2O_4)_6 \cdot K_6 = 2\,Fe\,C_2O_4 + 3\,K_2 \cdot C_2O_4 + 2\,CO_2$$

vor sich. Ein Theil des Ferrooxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferrioxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten und rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferrooxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferrioxalat.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxydsalze werden im Lichte reducirt. Das Ferricitrat und Tartrat geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferritartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

---

krystallisirt in hellgrünen, luftbeständigen Krystallen, welche nicht leicht in solcher Grösse wie das Natronsalz darzustellen sind. 1 Theil des Salzes erfordert bei 17° C. 2,10 Theile Wasser, bei 100° C. 0,29 Theile Wasser zu seiner Lösung.

1) Eder, Ueber die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Ferrisalze im Lichte. (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. Wien. II. Abth. 1880. October-Heft.) — Eder, Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes (Sitzungsber. d. k. Akademie d. Wissensch. Wien. II. Abth. 1885. Juli), wo besonders vom Ferridcyankalium, Nitroprussidnatrium, Eisenoxydsalzen die Rede ist.

2) Journ. de. Pharm. 1838. Journ. f. prakt. Chem. Bd. 16, S. 345.

Ammonium-Ferricitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt.[1])

Bei einigen Eisensalzen bestimmte Eder die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältniss der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalentem Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach Eder's Methode mittels Silbernitrat[2]) quantitativ bestimmt. Zur Controle wurden colorimetrische Proben mit Ferrid-Cyankalium vorgenommen.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässerige Lösung von gleichen Molekülen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0,75 Proc. Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul (resp. Eisenchlorür) = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässerigen Lösungen bei 17 bis 20 Grad C. (nach Eder).

Substanz		Substanz	
Eisenchlorid + Oxalsäure	100	Ammonium-Ferritartrat . .	80
Ferrioxalat	89	Ammonium-Ferricitrat . .	15
Ammonium-Ferrioxalat .	80	Eisenchlorid + Citronensäure	19
Kalium-Ferrioxalat . .	78	Eisenchlorid + Weinsäure .	25
Ferritartrat	80		

III. Veränderungen von Papieren u. dergl., welche mit lichtempfindlichen Eisenverbindungen überzogen sind.

Im Allgemeinen erleiden die lichtempfindlichen Eisenverbindungen dieselben photochemischen Veränderungen wie die Lösungen, wenn man Papier, Leinwand, Gelatine u. dgl. damit überzieht und dem Lichte aussetzt; dies gilt z. B. von dem oxalsauren, citronensauren Eisenoxyd und dgl. Jedoch wird die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung dadurch beeinflusst, je nachdem die Schicht mehr oder weniger trocken ist. Es muss deshalb keinesfalls dasjenige Präparat, welches in gelöstem Zustande sehr lichtempfindlich ist, dieselbe verhältnissmässige Licht-

1) „On the Action of the Solar Spectrum", Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv. 1864. S. 467.

2) Sitzb. der k. Acad. d. Wissensch. Wien. 1880. Januar-Heft.

empfindlichkeit in getrockneten Schichten auf Papier aufweisen.[1]) (Vergleiche oben S. 198.)

Papiere mit lichtempfindlichen Ferrisalzen sind sehr lichtempfindlich, in günstigen Fällen sogar empfindlicher als Silbercopirpapiere.

Mitunter beschleunigt die organische Substanz des Papieres den photochemischen Process, wenn das Salz an und für sich geringe oder keine Lichtempfindlichkeit hat; so ist z. B. Eisenchlorid, sowie Urannitrat für sich allein unempfindlich, auf Papier erleiden sie aber im Lichte eine Reduction zu Oxydulsalzen. Gemische von Eisenchlorid mit Oxalsäure, Weinsäure etc. sind sehr lichtempfindlich und werden bei Pellet's Lichtpausverfahren benutzt (s. d.).

IV. Sichtbarmachen schwacher Lichtbilder auf Papieren, welche mit Eisen- oder Uransalzen präparirt sind.

Die Farbenänderung der Eisen- oder Uransalze im Lichte ist in der Regel wenig merklich, oder wenn sie auch deutlich ist, so besitzt das Product der Lichtwirkung keine genügend hübsche und intensive Färbung, um zur Bilderzeugung unmittelbar verwendet zu werden.

Deshalb ist man genöthigt, durch chemische Reagentien das schwach gefärbte photochemische Zersetzungsproduct in einen anderen intensiv gefärbten Körper umzuwandeln, welcher deutlich sichtbar und hinlänglich haltbar ist.

Zur Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes auf Papier dienen folgende Reactionen:

Verwendeter lichtempfindl. Körper	Product der Lichtwirkung	Mittel zur deutlichen Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes	Farbe des Endproductes	Name des darauf gegründeten photographischen Processes
Ferrisalze, (Ferrioxalat -citrat, -tartrat etc.)	Ferrosalze (Ferrooxalat, -citrat etc.)	Ferridcyankalium (gibt mit Ferrosalzen unlösliches Berlinerblau, mit Ferrisalzen abor eine lösliche Verbindung, welche sich auswaschen lässt)	Blau	Cyanotypie (giebt nach einer Zeichnung weisse Linien auf blauem Grunde).
desgl.	desgl.	Ferrocyankalium (gibt mit Ferrisalzen einen blauen, mit Ferrosalzen einen weissen Niederschlag)	Blau	Cyanotypie oder Pellet's Lichtpausverfahren (giebt nach einer Zeichnung blaue Linien auf weissem Grunde).

1) Noch auffallender tritt eine ähnliche Erscheinung beim Kaliumbichromat in Gemengen mit organischen Substanzen hervor. Bei diesen ist die Empfindlichkeit in wasserfreiem Zustande gering, bei Gegenwart von hygroskopischer Feuchtigkeit viel grösser, in wässeriger Lösung aber häufig fast Null.

Verwendeter lichtempfindl. Körper	Product der Lichtwirkung	Mittel zur deutlichen Sichtbarmachung des schwachen Lichtbildes	Farbe des Endproductes	Name des darauf gegründeten photographischen Processes
Ferricitrat	Ferrocitrat	Chlorgold (an jenen Stellen des Papieres, wo sich Ferrosalz gebildet hat, wird metallisches Gold reducirt)	Bräunlich	Chrysotypie
Ferrioxalat	Ferrooxalat	Platinchlorür oder Platinchlorid (an jenen Stellen, wo sich Ferrosalz gebildet hat, wird Platin reducirt)	Schwärzlich	Platinotypie
Ferrioxalat	Ferrooxalat	Silbernitrat	Schwärzlich	Kallitypie oder Argentotypie
Salpeters. Uranoxyd (nebst organ. Substanzen)	Uranoxydulsalz	Silbernitrat (das Uranoxydulsalz reducirt metallisches Silber)	Schwärzlich	Wothlytypie etc.
Eisenchlorid und Kupferchlorid	Kupferchlorür	Rhodankalium, dann Ferridcyankalium (das Kupferchlorür geht in rothbraunes Ferrocyankupfer über)	Rothbraun	Obernetter's Copirprocess ohne Silbersalz

Diese Uebersicht ist weit entfernt, erschöpfend zu sein; allein sie zeigt zur Genüge das Wesen derartiger photographischer Copirprocesse. (Weitere Einzelheiten siehe in den folgenden Capiteln.)



ZWANZIGSTES CAPITEL.
UEBERSICHT VERSCHIEDENER PHOTOGRAPHISCHER COPIRMETHODEN MITTELS LICHTEMPFINDLICHER EISENVERBINDUNGEN.

Zu photographischen Copirprocessen wurden organische Ferrisalze (besonders das später so häufig verwendete citronensaure Eisenoxyd und Blutlaugensalz) zuerst von Sir John Herschel im Jahre 1842 („Philosophical Transactions") mit Erfolg versucht und genau beschrieben (s. S. 198); die hiermit begründeten Copirprocesse, besonders aber die Cyanotypie, wurden für das Lichtpausverfahren von hoher Wichtigkeit.

I. Ferridcyankalium.

Tränkt man Papier mit einer Lösung von Ferridcyankalium, so wird es mässig empfindlich gegen Licht. Es wird im Sonnenlichte Berlinerblau erzeugt und nach mehrstündiger Belichtung an der Sonne erhält man eine deutliche Copie, welche man mittels Wasser fixiren kann; Zusatz von etwas Natriumsulfat in Waschwasser befestigt das Berlinerblau auf der Faser (Herschel, i. J. 1842). Waschen mit Silber-, Cobalt-, Quecksilbersalzen beeinflusst die Bildfärbung (Herschel 1842; Niepce, Compt. rend. Bd. 48, S. 740; Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861, Bd. 3, S. 42). Das Verfahren mit Ferridcyankalium allein eignet sich nicht für die Praxis.

II. Ferricitrat oder -tartrat. — Behandlung der Bilder mit Ferridcyankalium.

Wird Papier bloss mit einer Lösung von Ammoniumferricitrat (citronensaurem Eisenoxydammoniak) getränkt, so wird es hellgelb; in Sonnenlicht wird es ockerfarbig und selbst grau. Aber selbst nach sehr kurzer Belichtung, wenn die Wirkung kaum sichtbar ist[1]), erhält man

1) Die wenig sichtbaren Copien auf Ferricitratpapier wurden mit einer separaten Lösung von Ferridcyankalium 1866 als Zauberphotographien von Hughes in England verkauft.

durch Bestreichen mit einer Lösung von Ferridcyankalium auf den belichteten Theilen einen blauen Niederschlag von Berlinerblau; das Ferrisalz wird also an diesen Stellen in Ferrosalz verwandelt. (Herschel, i. J. 1842.) Das unveränderte Ferrisalz bläut sich nicht mit dem Ferridcyankalium. Aehnlich verhält sich Ferritartrat und -oxalat.

Man kann von Anfang an Gemische von Ferricitrat etc. und Ferridcyankalium auf das Papier auftragen und erhält im Lichte unmittelbar dieselbe Blaufärbung, wie bei der getrennten Behandlung, was bereits Herschel gefunden hatte.

In den Gemischen von Ferricitrat etc. mit Ferridcyankalium ist das erstere als der lichtempfindliche Bestandtheil zu betrachten, das letztere übt erst secundär eine bläuende Wirkung auf das im Lichte entstandene Ferrosalz aus.

Das mit äpfelsaurem Eisenoxyd getränkte Papier färbt sich im Lichte bräunlich. Der schwache Lichteindruck lässt sich weder mit Chlorgold noch Silbernitrat kräftigen. (Liesegang, Arch. 1865. 1.) — Schwefelcyankalium mit Ferricitrat gemischt ist auf Papier unter gewissen Umständen lichtempfindlich (Herschel 1842). — Vergl. „Cyanotypie."

III. Ferricitrat gemischt mit gelbem Blutlaugensalz.

Wenn Papier, welches mit einer Lösung von Ammoniumferricitrat bestrichen, getrocknet und dann mit gelbem Blutlaugensalz (Ferrocyankalium) getränkt wird, so wird das Papier bei nachfolgender Belichtung rasch purpur-violett und beim Trocknen ganz schwarz. In diesem Zustande ist das Papier (nach Herschel, 1842) sehr lichtempfindlich; es giebt sehr tiefe und scharfe Bilder, die aber im Dunklen der Luft ausgesetzt wieder schwarz werden. Wenn man sie mit Ammoniak oder kohlensaurem Ammoniak wäscht, verschwinden sie, kommen aber gleich wieder mit umgekehrtem Licht und Schatten zum Vorschein. Nun sind sie fixirt, und wenn das Ammoniak durch Auswaschen mit Wasser entfernt ist, so wird ihre Farbe reines Berlinerblau, das beim Trocknen viel nachdunkelt. (Herschel, i. J. 1842.)

IV. Behandlung der Lichtbilder auf organischen Eisensalzen mittels Ferrocyankalium.

Wird Papier mit Ferricitrat oder -tartrat bestrichen und dem Lichte ausgesetzt, so bildet sich bekanntlich im Lichte Ferrosalz.

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) wirkt nun auf Eisensalze folgendermassen: Es gibt mit Eisenoxydsalzen (Ferrisalzen) sofort einen intensiv blauen Niederschlag von Berlinerblau; mit Eisenoxydulsalzen

(Ferrosalzen) aber bildet sich ein weisser Niederschlag (sog. Berlinerweiss), welcher sich an der Luft aber ziemlich rasch bläut und allmählich gleichfalls in Berlinerblau übergeht.

Deshalb entsteht beim Behandeln einer Copie auf Eisencitrat-Papier an den nicht vom Lichte getroffenen Stellen ein positives blaues Bild (blaue Linien auf weissem Grunde), während die belichteten Stellen einen weissen Niederschlag enthalten. Leider dunkelt (trotz des Waschens) dieser weisse Niederschlag rasch nach, weshalb niemals der Grund rein weiss bleibt, wenn man nicht besondere Vorsichtsmassregeln ergreift. (Herschel.)

Erst durch Pellet in Paris wurde die Herstellung positiver Lichtpausen mittels Eisensalzen und Ferricyankalium bedeutend vervollkommnet, so dass es schöne reine Copien mit blauen Linien auf rein weissem Grunde liefert (s. u.). Dies gelingt nur, wenn man das Papier mit einem Gemische von lichtempfindlichen Eisensalzen mit Gummi arabicum überzieht (nämlich: citronensaures Eisenoxyd, Eisenchlorid und Gummi). Der Gummi hindert nicht nur das Anlegen von dem verunreinigenden Berlinerweiss an die Papierfaser, sondern wirkt auch namentlich in der Weise, dass die nicht belichteten Stellen viel leichter von der Blutlaugensalzlösung durchdrungen werden, als die belichteten[1]), weshalb nur das blaue Bild von Berlinerblau (dort, wo keine Lichtwirkung stattfand und Eisenoxydsalz vorhanden ist) bis zur Papierfaser eindringt und festhaftet, während das Berlinerweiss (dort, wo im Lichte Eisenoxydul entstand) an der Oberfläche der Gummischicht bleibt und durch schwache Säuren völlig entfernt werden kann (das Capitel über Pellet's Gummi-Eisenverfahren s. u.). Der Nutzen des Gummi arabicum bei diesem Process wurde wohl von Pellet zuerst praktisch verwerthet, dessen Methode in einem besonderen Capitel beschrieben ist.

V. Behandlung der Eisen-Lichtbilder mit Chlorgold (Chrysotypie).

Die Umwandlung der Ferrisalze im Lichte zu Ferrosalzen kann auch mittels Chlorgold nachgewiesen werden. Präparirt man Papier mit Ammoniumferricitrat, trocknet, belichtet es und bestreicht es mit (mittels Soda neutralisirter) Chlorgold-Lösung, so erscheint sofort ein intensives Bild, in dem sich metallisches Gold nur an jenen Stellen niederschlägt, wo im Lichte Ferrosalz entstanden ist. Man fixirt durch Waschen mit Wasser. Dann trocknet man zwischen Saugpapier und überstreicht es auf beiden Seiten mit schwacher Jodkalium-Lösung. Ist

1) Pizzighelli, Anthrakotypie und Cyanotypie. 1881. S. 15.

in den Poren des Papieres noch Chlorgold enthalten, so werden die Lichter schmutzigbraun; durch neuerliches Waschen mit Wasser wird das Bild weiss und völlig fixirt. Den Process nannte Herschel: Chrysotypie, welche jedoch in die Praxis keinen Eingang fand.

VI. Sichtbarmachen der Eisen-Lichtbilder mittels Silbernitrat (Argentotypie, Kallitypie, Sepia-Blitz-Lichtpauspapier).

Wenn man Papier mit Ferricitrat oder -tartrat (Herschel 1842) oder Ferrioxalat (Hunt, Researches on light 1844. S. 147; Draper, Kreutzer's Jahrb. d. Phot. 1857. S. 281) oder Gemischen von Oxalat und Citrat (Borlinetto, Phot. Archiv. 1864. S. 85) bestreicht, trocknet, copirt und dann mit Silbernitratlösung wäscht, so entsteht ein schwärzliches Lichtbild, bestehend aus metallischem Silber, weil das im Lichte gebildete Ferrosalz das Silbersalz reducirt. Le Gray (1852) variirte den Process, indem er Ammoniumferricitrat mit Silbernitrat gemischt auf Papier strich (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 482). Als Fixirmittel dient Wasser oder (sicherer) Fixirnatron oder Ammoniak. Dieser alte, sog. „Argentotypprocess“ tauchte unter dem Namen „Kallitypie“ 1889 in England auf und wurde dem Dr. Nicol patentirt. Das Kallityppapier ist mit einer Mischung von Ferrioxalat und Silbersalz präparirt; im Lichte entsteht ein schwaches Bild, welches beim Uebergiessen mit Kaliumoxalat, Natriumcitrat oder Seignettesalz etc. kräftig wird (Analogie mit dem Platindruck), weil das schwach wirkende Ferrooxalat in die kräftiger reducirenden Doppelsalze übergeführt wird (Eder, Phot. Corresp. 1892; Jahrb. f. Phot. 1893. S. 475). Das Nicol'sche Kallityppapier kam durch mehrere Jahre in den Handel; es giebt ziemlich hübsche, stumpfe, neutral schwarze Copien, welche beachtenswerth sind, wenn sie auch mit Platindrucken oder matten platinirten Celloidinbildern u. s. w. nicht leicht die Concurrenz aushalten können. Nicol brachte Kallityppapiere nicht nur mit gemischter Eisen-Silber-Präparation in den Handel, sondern auch mit reiner Ferrioxalatpräparation und nachheriger Behandlung mit Silberlösung. Ersteres wurde jedoch bevorzugt und zwar kann z. B. das Papier 1. durch Schwimmen auf 12 procentiger etwas citronensäurehaltiger Silberlösung, Trocknen und Schwimmenlassen auf 10 procentiger Ferrioxalatlösung (wie für Platindruck) hergestellt werden, oder 2. durch Mischen von 2—3 Thl. Silbernitrat (in etwas Wasser gelöst) mit 100 Thl. einer 15 procentigen Lösung von Ferrioxalat, oder 3. mittels 100 Th. Wasser, 10 Thl. Ferricitrat, 3 Thl. Oxalsäure, 3 Thl. Silbernitrat, oder 4. mit 100 Thl. Wasser, 15 Thl. Ferridoxalat, 3 Thl. Kaliumoxalat und 3 Thl. Silbernitrat.

Man copirt, bis die die Details des Bildes im zarten bräunlichen Ton sichtbar sind und entwickelt z. B. mit 100 Thl. Wasser, 10 Thl. Natriumcitrat, 1 Thl. Silbernitrat und so viel Ammoniak, als zur Auflösung des Silberniederschlages nothwendig ist. Zusatz von etwas Kaliumbichromat vermehrt die Contraste. War reichlich genügend Silbernitrat in der Papierpräparation enthalten, so kann im Entwickler der Silbergehalt vermindert oder weggelassen werden. Solche Entwickler für bräunliche Töne sind z. B.: 15—30 g Seignettesalz, 3—5 g Borax, 300 ccm Wasser, 10 Tropfen Kaliumbichromatlösung (1 : 24). Vermehrung des Borax giebt schwarze Töne; ebenso Zusatz von Ammoniak. Die Copien werden nach dem Entwickeln in verdünntem Ammoniak (oder Natriumcitrat und Ammoniak, s. u.) und schliesslich in Wasser gewaschen (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 480.) — Kallitypien können im Goldfixirbad oder Platinbad getont werden.

Combinirtes Kallityp-Platinpapier brachte Prof. Bank in Graz zur Anwendung. (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 525). Er präparirt Rives- oder Steinbachpapier mit 20 g Ammoniumferrioxalat, 5 ccm Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 50) und 100 ccm Wasser. Nach dem Trocknen wird belichtet und mit folgendem Gemisch entwickelt: 250 ccm Wasser, 1 g Silbernitrat, 1 g Citronensäure, $2\,{}^1/_2$ g citronensaures Eisenoxydammoniak, ${}^1/_2$ g Oxalsäure und 10 Tropfen einer 4 procent. Lösung von Kaliumbichromat. Das Bild kräftigt sich hierin, worauf man dreimal mit Wasser wäscht und in einer Lösung von 200 ccm Wasser, 4 g citronensaurem Natron und 4 ccm Ammoniak fixirt. Man kann im sauren Platinbad tonen.

Diese Copirpapiere copiren ungefähr dreimal rascher als gesilbertes Albuminpapier. Auch Lichtpauspapieren wurden unter Zugrundelegung des Princips der Argentotypie hergestellt und zwar zuerst in günstiger Form von Arndt und Troost in Frankfurt a. M. (1895), welche eine Mischung zusammenstellten, welche sehr rasch und mit brauner Farbe copirt, sog. „Sepia-Blitz-Lichtpauspapier." Die Menge und Art des Eisensalzes bestimmt die Tiefe des Tones. Man löst nach Arndt und Troost's Patentbeschreibung (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 525) in 1000 Thl. Wasser, 80—100 Thl. Ammoniumferricitrat, 12—20 g Silbercitrat, 15—20 Thl. Weinsäure, (oder Citronensäure) und 10—15 Thl. Gelatine. Damit wird das Papier überzogen und getrocknet; es hält sich mehrere Monate lang. Im Lichte werden die Bildstellen dunkelgelblich, beim Waschen mit Wasser tiefbraun. Das Fixiren geschieht mit Wasser; sicherer ist es, schliesslich noch ein verdünntes Fixirnatronbad (1 : 50) anzuwenden, wobei auch der Farbenton dunkler wird. (Wahrscheinlich besteht das Lichtbild aus secundärm durch Ferrocitrat reducirtem Silber

und direct im Lichte gebräuntem Silbersalz.) — Auch Sepia-Blitz-Leinen wurde in den Handel gebracht. — Die Copien auf Sepia-Blitz-Papier können im Goldfixirbad oder Uran-Ferridcyankalium-Tonbad gefärbt werden. (Eder's Jahrbuch 1898. S. 443 und 450.)

Die erwähnten Eisen-Silber-Mischungen eignen sich auch in geeigneter Form zur Herstellung von Copirpapieren, auf welchen das Lichtbild durch Hauch oder Wasserdampf sichtbar gemacht wird. Herschel theilte im Jahre 1843 („Athenaeum, 16. Sept. 1843) ein Verfahren mit, bei welchem ein Gemisch von weinsaurem Eisenoxydul mit Silbernitrat auf Papier gestrichen im Sonnenlichte ein blasses Bild gab; setzte man sie den Dämpfen von warmem Wasser aus, so erhielt das Bild bedeutende Intensität. Ganz dasselbe Princip wandte Boivin in Paris (1893) an, indem er Papier mit Natriumferrioxalat und Silbersalz präparirte und die im Lichte entstehende schwache Copie heissen Wasserdämpfen aussetzte, wobei die Bilder deutlich wurden. Boivin brachte dies Papier unter dem Namen „Similiplatinpapier" in den Handel; es bewährte sich jedoch noch viel weniger als Nicol'sches Kallityppapier in der Praxis (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 477).

VII. Ferrisalze und Kaliumbichromat sowie Hypermanganat.

Wird ein mit citronensaurem Eisenoxydammoniak präparirtes Papier belichtet, dann mit Kaliumbichromat bestrichen, so wird das Bichromat an dem belichteten Theile gerade so desoxydirt, wie wenn man es an der Sonne ausgesetzt hätte (Herschel, 1842). — Wird ein mit Ferrioxalat bestrichenes Papier belichtet, gewaschen und das blassgelbe Bild von Ferrooxalat in eine mit ein wenig Ammoniak versetzte Kaliumhypermanganatlösung getaucht, so entsteht ein braunes Bild, bestehend aus Eisenoxyd und Manganoxyd (Shipson, Phot. Archiv 1862. S. 77). Auch chromsaures Eisen ist lichtempfindlich. (Hunt, Researches on light. 1844.)

VIII. Bilder mittels citronensaurem oder weinsaurem Eisenoxyd und Quecksilbersalzen (Amphityp-Process).

Wird Papier mit einem Gemisch von Ammoniumferricitrat und Ferridcyankalium getränkt, getrocknet und darauf ein Bild copirt und gewaschen, so verschwindet dieses sofort, wenn man salpetersaures Quecksilberoxydul einwirken lässt; man wäscht dann gut aus. Will man das Bild wieder sichtbar machen, so braucht man es nur stark zu erwärmen, indem man etwa mit einem warmen Plätteisen darüber fährt; es erscheint mit brauner Farbe und verschwindet nach dem Erkalten

wieder. Es kann dann immer wieder durch Erwärmen sichtbar gemacht werden. Manchmal jedoch verschwindet das Bild erst nach einigen Wochen. (Herschel, 1842.)

Ein ähnliches Verfahren ist das Amphityp-Verfahren, welches Herschel im Jahre 1844 während der Versammlung der British Association mittheilte. Herschel's Amphityp-Process hat niemals zu einem in der Praxis ausführbaren Verfahren gedient, da er hierzu nicht genug studirt und vervollkommnet wurde; er ist aber von photochemischem Gesichtspunkte sehr interessant. (Vergl. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 95. S. 136; Technologiste. 1845. S. 162.)

Ein Gemenge von citronensaurem Eisenoxydammoniak mit Quecksilberchloridlösung dient nach Uhlenhut (Anweisung zur Daguerreotypie. 1845. S. 60) zur Erzeugung von Cyanotyp-Papier. Dieses wird nach dem Trocknen belichtet, mit einer gummihaltigen Lösung von Blutlaugensalz bestrichen und im Dunkeln getrocknet; man erhält so eine Zeichnung, deren Färbung sich vom Purpur zum Grünblau abstuft. Eine ähnliche Methode gab Halleur an (Halleur's Kunst der Photogr. 1853. S. 84). — Vergl. ferner Capitel „Quecksilbersalze“ weiter unten.

IX. Veränderung des Verhaltens gegen Feuchtigkeit beim Belichten von Ferrisalzen.

Eine merkwürdige photochemische Reaction von Eisensalzen wurde von Henri Garnier und Alphons Salmon (de Chartres) im Jahre 1858 entdeckt. Dieselben beobachteten, dass das Ferricitrat im Lichte seine Löslichkeit und hygroskopischen Eigenschaften ändert[1]). Daraufhin gründeten die Genannten das erste Einstaubverfahren, mittels welchen sie Copien herstellten und in der Pariser photographischen Gesellschaft sowohl Papier- als Glasbilder dieser Art ausstellten; sie nannten das Verfahren „Procédé au charbon“. — Sie theilten mit, dass das Ferricitrat sowohl auf Papier oder Glas an den vom Lichte getroffenen Stellen in Wasser, sowie alkoholhaltigem Wasser oder Glycerin eine geringere Löslichkeit erhalte. Sie trugen auf die Copie mittels eines Tampons Kienruss oder ein anderes gefärbtes trockenes Pulver oder Metallsalze auf, welche nur an den nicht belichteten Stellen, die klebrig bleiben, haften; durch Hauchen unterstützten sie den Process. Fixirt wurde das Bild durch Waschen mit Wasser, wobei das Eisensalz sich auflöste und das Einstaubpulver am Papiere ziemlich gut haften blieb. Schliesslich wird mit Gummilösung dieses Kohlebild bedeckt. (Später, im Jahre 1859, gingen Garnier und Salmon von der Verwendung

1) Bull. de la Soc. franç. de Phot. 1858. S. 220. (Juliheft.)

lichtempfindlicher Eisensalze im Einstaubverfahren ab und benutzten als hygroskopische Schicht eine Mischung von Ammoniumbichromat und Zucker.

Poitevin machte im Jahre 1860 die Beobachtung, dass sich eine Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure ähnlich verhält[1]). Ein Gemisch von Eisenchlorid, Weinsäure und Gummi arabicum wird beim Trocknen in Wasser unlöslich, aber beim Belichten löslich. Er beschrieb folgende Versuche: Wird eine Glastafel mit einer Mischung von 10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 3—4 g Weinsäure überzogen, im Dunkeln getrocknet, unter einem Bilde in der Sonne 5—10 Minuten lang belichtet, so bemerkt man ein sehr schwaches Lichtbild. An feuchter Luft nehmen aber nur die vom Licht getroffenen Stellen Feuchtigkeit an, werden klebrig und halten ein aufgestaubtes Farben- oder Emailpulver fest. Man wäscht mit angesäuertem Alkohol, trocknet und firnisst. Waren die angewendeten Farbepulver Metalloxyde oder Emaillepulver, so können sie natürlich dem Glase oder Porzellan eingeschmolzen werden. Das eingestaubte Bild auf Glas kann durch Uebergiessen mit Rohcollodion, Waschen mit angesäuertem Wasser und Auflegen von gelatinirtem Papier abgehobeu werden, ohne dass auf der Oberfläche des Glases eine Spur von der Zeichnung bleibt.

In seiner Abhandlung in „Comptes rendus“ Bd. 52, S. 94[2]) setzt Poitevin hinzu: „Ich habe auch bemerkt, dass die Mischung von Eisenchlorid mit Weinsäure die Eigenschaft hat, Fette nur auf den Theilen festzuhalten, welche die Einwirkung des Lichtes nicht erhalten haben und fand dadurch ein neues photographisches Copirverfahren mit fetter Tinte und chemischen Aetzen.“

Im Jahre 1863 beschrieb Poitevin[3]) das von ihm gefundene Princip genauer und er theilte mit, wie sich dieses Gemenge von Eisensalzen und organischen Substanzen zur Darstellung von Pigmentbildern benutzen lasse[4]) und im Jahre 1878 beschrieb er die An-

---

1) Bull. Soc. franç. Phot. 1860. S. 147 und 304. Kreutzer's Zeitschr. für Photogr. 1860. Bd. 2, S. 211 und 389. — Er legte solche eingebrannte Emailbilder auf Glas im Jahre 1864 der Pariser Photogr. Gesellschaft vor (Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1864. Bd. 7, S. 92).

2) Auch Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1861. Bd. 3, S. 125.

3) Repert. de Chimie appliqué. 1863. S. 114. Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 162, S. 302. Kreutzer's Zeitschr. f. Photogr. 1863. Bd. 7, S. 88.

4) Monckhoven sensibilisirte Pigmentpapier mit Ammoniumferricitrat (1 : 10), belichtet und entwickelt (nach dem Aufquetschen auf Glas) mit warmem Wasser; es entsteht hierbei kein Bild. Wird jedoch (statt in warmes Wasser) in Kaliumbichromat getaucht und dann unmittelbar auf die Glasplatte gebracht, so entsteht ein. Bild (Phot. Corresp. 1878. S. 137). — Vergl. die auf S. 206 beschriebene Reaction.

wendung dieser Gemische für die Herstellung von photolithographischen Umdruckpapieren. (Phot. Mitth. Bd. 15. S. 66.)

Nach J. B. Obernetter eignet sich das citronensaure Eisenoxyd besser zu Einstaubbildern als die Poitevin'sche Mischung von Eisenchlorid und Weinsäure oder das citronensaure Eisenoxydammoniak. Er beschrieb ein derartiges Einstaubverfahren im Jahre 1864[1]), und empfahl eine Mischung von 100 g Wasser, 5 g citronensaurem Eisenoxyd, 4 g Ochsengalle, 1—3 Tropfen Salpetersäure; Entfärben mit Spodium, Filtriren, Trocknen bei 50° C. Im Jahre 1874 (Phot. Corresp. 1874. S. 77) änderte er dieses Verfahren. Er löste 10 Theile citronensaures Eisenoxyd, 5 Theile Citronensäure, 2 Theile concentrirte Eisenchloridlösung und 100 Theile Wasser durch Aufkochen in einem Glaskolben, filtrirte und übergoss eine Glasplatte damit (der Ueberschuss der Lösung wird abgegossen). Trocknen bei horizontaler Lage in einem Trockenofen (8—10 Minuten); Belichtung in der Sonne 8—10 Minuten, im Schatten eine Stunde. Einstauben mit Graphit oder Eisenoxyd mittels Pinsels, er übergiesst mit Collodion und verfährt genau so wie bei dem weiter unten beschriebenen Einstaubverfahren mit Chromsalzen angegeben ist. Das Einstaubverfahren mit Eisensalzen soll leichter gelingen, als mit Chromsalzen. Man kann auf diese Weise gut und billig Glasstereoskopen herstellen, sowie Negative vervielfältigen[2]).

Tränkt man Eiweiss-Papier mit concentrirter Lösung von citronensaurem Eisenoxydammoniak, so wird beim Belichten des trockenen Papieres das Albumin unlöslich und stösst das Wasser ab. Auflösung von oxalsaurem Eisenoxyd löst das Albumin auf. (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 2).

X. Ferrioxalat in der Photolithographie.

Ferrioxalat wurde von Halleur 1853 zur Photolithographie benutzt. Dasselbe, in neutraler Lösung wiederholt auf einen lithographischen Stein aufgetragen, verändert sich im Dunkeln nicht. Unter einem Bilde noch etwas feucht dem Lichte ausgesetzt, zeigt sich ein bräunliches Bild. Durch Uebergiessen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammon tritt es kräftiger hervor; man wäscht dann ab und übergiesst den Stein mit stark verdünnter Oxalsäure, um ihn zu ätzen. Alsdann können nach der gewöhnlichen Methode lithographische Drucke gemacht werden. (Dingler, 1853. Bd. 129, S. 281. Halleur's Kunst d. Photogr. 1853. S. 104.)

---

1) Bollmann's Monatshefte für Chemie. 1864. S. 52.

2) S. auch Martin's „Handb. d. Emailphotogr. (2. Aufl. Weimar. 1872. S. 237.)

EINUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

WIRKUNG DES SONNENSPECTRUMS AUF EISEN- UND URANSALZE.

Das Verhalten eines Gemisches von *citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium* gegen das Spectrum beobachtete zuerst *Herschel* im Jahre 1842[1]). Ein damit präparirtes Papier färbt sich im blauen, violetten und ultravioletten Theile des Spectrums, nach *Draper*[2]) besonders im Violett bis Blau (bis gegen F).

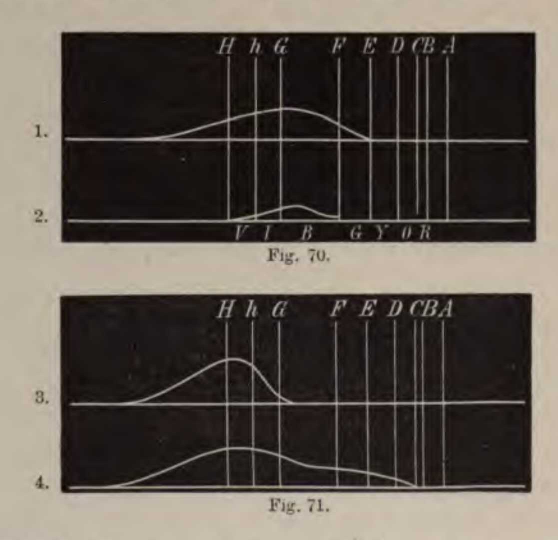


Fig. 70.

Fig. 71.

Bei fortgesetzter Lichtwirkung beginnen die blauen und violetten Strahlen das (nicht gewaschene) blaue Lichtbild wieder zu zerstören (*Herschel*).

Ein Gemisch von Ferridcyankalium mit Eisenchlorid auf Papier gestrichen ist über das ganze Spectrum bis zu den äussersten rothen Strahlen empfindlich (*Herschel*).

---

1) Philos. Transact. 1842. Phot. Archiv 1864, S. 485.

2) Philos. Mag. 1845. Bd. 27, S. 435.

Abney[1]) giebt eine Zeichnung der Wirkungscurve des Sonnenspectrums auf Ferrioxalat, welches auf Papier aufgebogen und getrocknet wurde. Curve 1 (Fig. 70) zeigt die Wirkung bei langer, Curve 2 bei kurzer Lichtwirkung. (Chlorsilber ist nur bis *G*, Chlorocitrat bis über *E* hinaus empfindlich, s. Fig. 71.)

Im Vergleiche mit der Wirkung des Sonnenspectrums auf Silberverbindungen zeigt sich, dass das oxalsaure Eisenoxyd die hauptsächliche Zersetzung im Indigoblau erleidet, während Chlorsilber-Papier besonders durch Violett (an der Grenze des Ultraviolett) verändert wird (Curve 3, Fig. 71), während Silberchlorocitrat-Emulsion viel mehr gegen Grün und Gelb empfindlich ist (Curve 4).

Auf ein Gemenge von Urannitrat und Weinsäure auf Papier wirkt besonders das blaue, indigofarbene und violette Licht rasch zersetzend. (Niepce, Phot. Mitth. 1869. Bd. 4, S. 206.)

1) Abney, Instruction in Photography. 1886. S. 268. — Diese Empfindlichkeitscurve gilt auch für „Platinpapier“, in welchem Ferrioxalat enthalten ist.

ZWEIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

DIE PLATINOTYPIE.

Die *Platinotypie* oder der *Platindruck* beruht auf der Reduction des Ferrioxalates oder seiner Doppelsalze im Lichte zu Ferrooxalat (s. S. 199) und der Fähigkeit dieses Ferrooxalates, Platinsalze zu metallischem Platin (Platinschwarz) zu reduciren. Am leichtesten gelingt die letztere Reduction mit Platinchlorür oder Kaliumplatinchlorür:

$$\underset{\text{Ferrooxalat}}{6(C_2O_4Fe)} + \underset{\text{Kaliumplatinchlorür}}{3(K_2PtCl_4)} = \underset{\text{Platin}}{3Pt} + \underset{\text{Ferrioxalat}}{2(C_2O_4)_3Fe_2} + \underset{\text{Ferrichlorid}}{Fe_2Cl_6} + \underset{\text{Chlorkalium.}}{6KCl}$$

Platinchlorid oder Natriumplatinchlorid benöthigt zur Reduction die doppelte Menge von Ferrooxalat

$$12(C_2O_4Fe) + 3(Na_2PtCl_6)$$
$$= 3Pt + 4(C_2O_4)_3Fe_2 + 2Fe_2Cl_6 + 3KCl + 3Pt$$

gibt demzufolge unempfindlichere und härtere Copien.

Das Ferrooxalat für sich allein vermag aber diese Reductionsprozesse von Chlorplatin zu Platinmetall nur schwierig zu Ende zu führen, weil es ein nicht sehr kräftiges Reductionsmittel ist. Dagegen erhält das Ferrooxalat bei Gegenwart von Kalium-, Natrium- oder Ammoniumoxalat eine sehr stark reducirende Kraft, weil die dann entsprechenden Ferrooxalat-Doppelsalze (z. B. Kaliumferrooxalat u. s. w.) die Eigenschaft besonders hoher Reductionskraft haben.

Aus diesem Grunde gibt eine Mischung von Ferrioxalat und Kaliumplatinchlorür auf Papier nur ganz schwache, blasse Copien, weil das durch Lichtwirkung entstehende Ferrooxalat die durchgreifende Reduction des Platin nicht durchzuführen vermag. Man muss deshalb *entweder hinterher die Copie* in einer Kaliumoxalat-Lösung oder dergl. baden, bei dessen Gegenwart sofort die intensive Reduction erfolgt (sog. „Hervorrufung“ des Platinbildes). Oder man mischt der Ferrioxalat-Platinpräparation gleich von *vornherein das Kaliumoxalat* (oder Natrium- oder Ammoniumoxalat) *bei*, so dass gewissermassen die Hervorrufung des Platinbildes gleich während des Copirens erfolgt, in

welchem letzteren Falle allerdings die Anwesenheit von etwas Feuchtigkeit erforderlich ist.

Dementsprechend unterscheidet man zwei verschiedene Methoden des Platindruckes:

1. Platindruck mit Hervorrufung, bei welchen die Papierpräparation hauptsächlich mittels Ferrioxalat und Platinsalz erfolgt und nach dem Copiren ein Entwicklungsbad von Kaliumoxalat oder ähnlich wirkenden Flüssigkeiten (Citraten, Acetaten, Natriumcarbonaten, Phosphaten, Tartraten u. s. w,) erfolgt. Diese Flüssigkeiten ertheilen je nach ihrer eigenen Zusammensetzung und jener der Papierpräparation den belichteten Bildstellen (Ferrooxalat) die erhöhte reducirende Wirkung entweder in heisser Lösung („Heiss-Entwicklungs-Platinpapier") oder bei etwas geänderter Präparation sogar in kalter Lösung („Kalt-Entwicklungspapier").

2. Platindruck mit Selbst-Entwicklung (Auscopirpapier), bei welchem die Entwicklersubstanz (meistens Natrium- oder Ammoniumoxalat) der Ferrioxalat-Platin-Mischung von Anfang an incorporirt wird. In diesem Falle erscheint das Platinbild lediglich durch Einwirkung von Wasser, jedoch wirkt auch hier Kaliumoxalat-Entwickler beschleunigend.

Beim Platindruck ist das lichtempfindliche Princip das Eisensalz (Ferrioxalat); dieses wird durch die Lichtwirkung zersetzt und erst in zweiter Linie (als secundärer Process) erfolgt die Reduction des Platins, als Folgewirkung der photochemischen Zersetzung der Ferrisalze zu Ferrosalzen. So erklärt es sich auch, dass man Platindrucke herstellen kann, wenn man Papier nur mit Ferrioxalat (ohne Platinsalz oder mit unzulänglichen Mengen) bestreicht und erst nach erfolgtem Copiren in ein entsprechendes Platinchlorürbad bringt, aus welchem Platinmetall an die belichteten Stellen gefällt wird (Analogie mit Argentotypie und Chrysotypie, s. S. 203 und 204).

I. Geschichte.

Die Platinotypie wurde im Jahre 1873 von William Willis in England erfunden und unter dem Namen „photographischer Druck" am 5. Juni 1873 in England patentirt (Nr. 2011). Er beschrieb sein Verfahren in der Weise, dass er Papier, Holz u. s. w. mit einer Mischung von Ferrioxalat oder -Tartrat mit Platin-, Iridium-[1]) oder Goldsalzen überzog, welches nach dem Belichten unter einem Negative in Kaliumoxalat

1) Nach Pizzighelli und Hübl (Die Platinotypie 1883) geben Iridiumsalze bei diesem Process kein Bild, dagegen geben Palladiumsalze hübsche braune Bilder.

oder Ammoniumoxalat getaucht wurde, worin sich das Bild entwickelt. Als Platinsalz verwendete er Kaliumplatinchlorür oder -Chlorid oder auch Platinbromid. In einem Verbesserungspatent vom 12. Juli 1878 (Nr. 2800) ergänzte Willis seine Methode darin, dass er Papier mit Kaliumplatinchlorür, Ferrioxalat, etwas Oxalsäure und Bleichlorid (oder Iridium- und Quecksilbersalzen) präparirte und zum Entwickeln der belichteten Papiere eine Mischung von Kaliumoxalat mit Kaliumplatinchlorür verwendete. In seinem späteren Patent vom 15. März 1880 (Nr. 1117), liess Willis alle diese Zusätze von Bleisalzen u. s. w. zu der empfindlichen Schicht weg; er vermehrte den Gehalt der empfindlichen Eisen-Platinmischung an Platinsalz und umging dadurch die Beimengung dieses Salzes in die Entwicklungsflüssigkeit; er erwähnte ferner, dass als Entwicklungsflüssigkeit nicht nur Kaliumoxalat, sondern auch weinsaures, citronensaures, essigsaures und phosphorsaures Natrium oder Kalium u. s. w. benutzt werden können.[1])

Im Jahre 1888 kam Willis nochmals auf sein Platinverfahren mit einem platinhältigen Entwickler zurück, veränderte das Verfahren, indem er Kaliumoxalat mit doppelter Menge von Mono-Kaliumorthophosphat (KH_2PO_4) mischte, dem etwas Kaliumplatinchlorür zugesetzt wurde.[2]) Dieses Papier kam in den Handel, konnte jedoch das Platinpapier mit reinem Kaliumoxalat-Entwickler (anfangs in heisser, später in kalter Lösung) nicht verdrängen.

Nach dem Platinotypprocess wurden in London schon Ende der Siebziger Jahre unter der Mitwirkung des Erfinders sehr schöne Photographien hergestellt, ohne dass ein sicheres Verfahren zur Herstellung der sensiblen Platinpapiere allgemein bekannt gewesen war.

Erst durch die von der Wiener Photographischen Gesellschaft preisgekrönte Abhandlung von Pizzighelli und Hübl, welche im Jahre 1882 erschien („Die Platinotypie“, 2. Aufl. 1883), wurde das Verfahren genau bekannt und veröffentlicht; es wurde das Willis'sche Princip festgehalten, dass das Platinpapier mit Ferrioxalat und Kaliumplatinchlorür präparirt und nach erfolgter Belichtung mit heisser Kaliumoxalatlösung entwickelt wurde. Durch Anwendung von Doppelsalzen des Ferrioxalates hatten die Genannten damals keine guten Resultate erzielt. Im Jahre 1887 fand aber Pizzighelli die Bedingungen, unter welchen

1) Es wirken ausser den oben genannten Salzen borsaure, benzoësaure und bernsteinsaure Alkalien, sowie kaustische Alkalien oder Alkalicarbonate als starke Entwickler, weil sie aus dem im Lichte gebildeten Ferrooxalat das kräftig reducirende Eisenoxydul ausscheiden. (Pizzighelli und Hübl, Die Platinotypie, 1883, S. 28.)

2) Eder's Jahrbuch für Phot. 1890, S. 337. — Abney-Clark, Platinotype 1895, S. 104.

Ferrioxalat-Doppelsalze bei der Präparation von Platinotyppapier gute Dienste leisten und bemerkte, dass durch Beimengung von Natriumoxalat u. s. w. in die empfindliche Schicht die reducirende Kraft des im Lichte entstandenen Ferrooxalates derartig gesteigert wird, dass ohne weitere Anwendung einer Entwicklungsflüssigkeit ein schwarzes Platinbild entsteht. (Phot. Corresp. 1887, 1888; Eder's Jahrb. f. Phot. 1888.)

Weitere eingehende Untersuchungen über den Platindruck machten A. Lainer,[1] Baron Hübl[2] u. A.

Die ersten Platinpapiere brachte (1880) die englische Platinotype-Comp. (London) in den Handel; es waren dies anfangs „Heiss-Entwicklungs-Papiere“, zu welchen später die „Kalt-Entwicklungs-Papiere“ (1892) kamen. In Oesterreich erzeugte Dr. Just in Wien gute Platinpapiere (1883); ferner liefern solche Papiere: Dr. Hesekiel und Dr. Jacoby in Berlin, sowie Unger u. Hoffmann in Dresden. Bei diesen Handelssorten von Platinpapieren wurde namentlich auf die Stärke und Textur des Papiers (glatt, mehr oder weniger rauh, dickes Aquarellpapier, Pyramidenkornpapier u. s. w.) Rücksicht genommen und dadurch kam man den Anforderungen der künstlerischen Photographie (namentlich für grössere Bildformate) entgegen. Bald begann man es als nützlich zu empfinden, dass diesen Platinpapieren eine allerdings sehr schöne, aber etwas kalte grauschwarze Färbung eigenthümlich war und es wurden Mittel und Wege gefunden, um die Farbe der Platindrucke (theils mittels gewisser Zusätze zur Präparation der empfindlichen Schicht, theils durch Tonungsprocesse) in's Braune oder in andere Nüancen zu variiren.

II. Darstellung der für Platinotypie erforderlichen Präparate.

1. Kaliumplatinchlorür.

Das Kaliumplatinchlorür ($Pt K_2 Cl_4$), welches in schön rothbraunen Krystallen krystallisirt, wird zur Herstellung von Platinbildern fast ausschliesslich verwendet. Das Ammonium- oder Natriumdoppelsalz wirkt ähnlich (Hübl), ebenso das Platinbromür.

Darstellung des Kaliumplatinchlorür.

A. Durch Reduction von Platinchlorid mittels schwefeliger Säure nach Pizzighelli und Hübl. Man reducirt Platinchlorid mittels schwefeliger Säure zu Chlorür. 50 g Platinchlorid werden in 100 ccm Wasser gelöst, durch ein Wasserbad auf ca. 100° C. erwärmt, und ein lebhafter Strom von gasförmiger, gewaschener, schwefeliger Säure durch dieselbe geleitet. Nach einiger Zeit bemerkt man, dass die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit roth zu werden beginnt, es ist dies ein Zeichen

1) Phot. Corresp.

2) Hübl, Der Platindruck, 1895.

dass das Platinchlorid schon zum grössten Theile in das Chlorür umgewandelt ist. Von Zeit zu Zeit wird mittels eines Glasstabes ein Tropfen der Flüssigkeit auf ein Uhrglas herausgehoben und geprüft, ob derselbe nach Zusatz eines Tropfens Chlorammoniumlösung noch jenen gelben, für Platinchlorid charakteristischen Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid hervorbringt. Bemerkt man nur mehr eine geringe Bildung von Ammoniumplatinchlorid, so mässigt man den Gasstrom, um das Ende der Reaction nicht zu überstürzen.

Ist endlich jener Moment eingetreten, in dem kein Niederschlag mehr entsteht und sich ein solcher auch durch Reiben des Uhrglases mit dem Glasstabe nicht hervorbringen lässt, so wird der Gasstrom augenblicklich unterbrochen, da jetzt die Umwandlung des Chlorides vollendet ist, und jedes weitere Einleiten von schwefeliger Säure schädlich wird, indem es mit einem Verlust an Platin gleichbedeutend ist. Bei zu langer Einwirkung des Gases entsteht nämlich aus dem Chlorür Platinosulfit, ein durch organische Eisenoxydulsalze nicht reducirbares Platinsalz.

Die in dieser Weise erhaltene Lösung besteht aus einem Gemisch von Platinchlorür, Schwefelsäure und freier Salzsäure.

Um dieselbe auf Kaliumplatinchlorür zu verarbeiten, wird sie nach dem Erkalten in eine Porcellanschaale gegossen und eine heisse Lösung von 25 g Chlorkalium[1]) in 50 ccm Wasser unter Umrühren zugefügt. Das Kaliumplatinchlorür scheidet sich hierbei in Form eines Krystallmehles ab. Man lässt Erkalten, sammelt nach 24 Stunden den Krystallbrei auf einem Filter, seiht die Mutterlauge ab, wäscht zunächst mit sehr wenig Wasser und dann mit Alkohol so lange, bis derselbe nach dem Abfliessen nicht mehr sauer reagirt.

Das gewaschene Krystallmehl wird auf Filtrir-Papier ausgebreitet und bei Lichtabschluss dem Trocknen überlassen.

Das in der Weise hergestellte Salz ist vollkommen rein nnd zur Bereitung der Sensibilisirungsflüssigkeit geeignet; eine weitere Reinigung durch Umkrystallisiren ist ganz unnütz.

Befolgt man genau die hier gegebenen Verhältnisse, so erhält man je 100 g Platinchlorid ($PtCl_4 \cdot 2HCl + 6H_2O$) 74—75 g des Doppelsalzes, also eine Ausbeute von ca. 93 Proc. der theoretischen Menge.

Die Mutterlauge arbeitet man gemeinschaftlich mit den anderen Platinrückständen auf.

Bezieht man das Kaliumchlorür käuflich[2]), so ist dasselbe auf seine Reinheit in zweifacher Richtung zu prüfen:

1. muss 1 Theil des Salzes in ca. 6 Theilen kaltem Wasser vollkommen löslich sein, und
2. darf die so hergestellte Lösung keine saure Reaction besitzen.

Das Kaliumplatinchlorür sowie seine wässerige Lösung ist vollkommen licht- und luftbeständig und erfordert daher beim Aufbewahren keinerlei Vorsichtsmassregeln.

B. Durch Reduction von Kaliumplatinchlorür mittels Kupferchlorür. Thomsen fand die Reaction $K_2PtCl_6 + 2CuCl = K_2PtCl_4 + 2CuCl_2$, welche M. Gröger in Wien zu einer guten Darstellungsmethode ausarbeitete (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1898. S. 442). 8 g krystallisirtes Kupferchlorid ($CuCl_2 + 2H_2O$) werden in 100 ccm kaltes Wasser gelegt und 1,4 g Zinkstaub kräftig geschüttelt. Ist ein gleichförmiger Niederschlag von Kupferchlorür entstanden, so fügt man 10 g feingeriebenes Kalium-

1) Der absichtlich gewählte Ueberschuss an Chlorkalium bezeckt ein möglichst vollständiges Abscheiden des Doppelsalzes.

2) Zu beziehen von Dr. Just (Wien), Dr. Schuchard (Goerlitz) u. A.

platinchlorid hinzu und schüttelt wieder. Dann gibt man 5 g Zinkoxyd in das Fläschchen und schüttelt, bis die gelben Körnchen des Kaliumplatinchlorids verschwunden sind. Der aus basischem Kupferchlorid und etwas überschüssigem Zinkoxyd bestehende Niederschlag wird abfiltrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Filtrat und Waschwasser werden mit Salzsäure angesäuert und bis zur Bindung einer Krystallhaut eingedampft. Beim Erkalten scheidet sich Kaliumplatinchlorür in Krystallen aus. Letztere werden mit salzsäurehältigem, dann mit reinem Alkohol ausgewaschen und im Dunklen bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet. Beim darauffolgenden Behandeln mit der fünffachen Menge kalten Wasser geht das Kaliumplatinchlorür vollständig in Lösung, das Kaliumplatinchlorid dagegen nicht. Letzteres wird abfiltrirt und aus der Lösung krystallisirt reines Kaliumplatinchlorür. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

Carey Lea's Methode (Americ. Journ. of Science 1894; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 490; Chem. Centralbl. 1895. Bd. 1, S. 144). Der Darstellung von Platinchlorür durch Reduction des Chlorides mit Natriumsulfit oder Hypophosphite gibt ungünstigere Ausbeute.

C. Normal-Platinlösung. Zur Erzeugung von Platinotyppapier bereitet man eine Lösung von 1 Theil Kaliumplatinchlorür in 6 Theilen destillirtem Wasser, welche stets im Vorrath gehalten werden kann.

2. Ferrioxalat (Oxalsaures Eisenoxyd).

Darstellung von Ferrioxalat.

A. Darstellung von Ferrioxalat aus Eisenchlorid nach Pizzighelli und Hübl. Die Darstellung dieser Lösung zerfällt in folgende Operationen:

1. die Herstellung des Eisenhydroxydes;
2. Lösen desselben in Oxalsäure;
3. Bestimmen des Eisen- und Oxalsäuregehaltes;
4. Verdünnen und Ansäuern der Lösung.

500 g Eisenchlorid werden in 5—6 Liter Wasser gelöst und die zum Sieden erhitzte Lösung so lange mit Natronlauge versetzt, bis sie auf Lackmus-Papier deutlich alkalisch reagirt. Es werden hierzu ca. 250 g Aetznatron nöthig sein. — Der Niederschlag wird durch Decantiren so lange mit heissem Wasser gewaschen; bis dieses keine alkalische Reaction mehr annimmt, dann auf ein Tuch gebracht und durch Abpressen von dem grössten Theile des Wassers befreit. — Das so erhaltene Eisenhydroxyd von breiartiger Consistenz wird mit ca. 200 g fester krystallisirter Oxalsäure gemischt und die Mischung einige Tage, bei Lichtabschluss und einer Temperatur von höchstens 30 Grad C., sich selbst überlassen, wobei die Bildung des Ferrioxalates vor sich geht.

Diesen Process durch Digeriren bei höherer Temperatur zu unterstützen, möchten wir entschieden abrathen, da (nach Eder und Valenta) schon bei mehrstündigem Erwärmen auf 50—60 Grad eine theilweise Reduction zu Ferrooxalat stattfindet. Die anfängliche Farbe der Lösung ist rein grün; bei fortgesetztem Digeriren wird sie gelblichgrün und zum Schlusse grünlichbraun.

Ist dieser Moment eingetreten, so filtrirt man den ungelöst gebliebenen Eisenoxydrest ab und unterwirft die Flüssigkeit einer quantitativen chemischen Analyse[1]).

---

1) Man misst zu diesem Zwecke einige Cubikcentimeter der Lösung ab, bestimmt die Oxalsäure mass-analytisch mittels Kaliumpermanganat und in derselben Flüssigkeit nach erfolgter Reduction durch Zink, in gleicher Weise das Eisen. Man kann

Aus dem Resultate der Analyse erfährt man die in 100 ccm Lösung enthaltene Menge Ferrioxalat, sowie einen etwa noch vorhandenen geringen Ueberschuss an Oxalsäure. Die Flüssigkeit wird nun mit so viel destillirtem Wasser verdünnt, dass in je 100 ccm 20 g Ferrioxalat [$Fe_2(C_2O_4)_3$] enthalten sind, worauf man noch so viel feste, krystallisirte Oxalsäure zufügt, dass dieselbe, einschliesslich der schon in Lösung befindlichen freien Säure, 6—8 Proc. des Ferrioxalates beträgt. (Normal-Ferrioxalat-Lösung).

B. Darstellung von Ferrioxalat aus Eisenammoniakalaun. Von J. M. Eder wurde der gut krystallisirende und deshalb viel leichter in constanter Zusammensetzung zu erhaltende Eisenammoniakalaun (Ammoniumferrisulfat $Fe_2(SO_4)_3 \cdot K_2(SO_4) + 24 H_2O$) als Ausgangspunkt zur Darstellung von Ferrioxalat vorgeschlagen[1]) und von W. Weissenberger[1]), dann von A. Lainer[2]) und A. Hübl[3]) zur Ausarbeitung einer für die Zwecke der Platinotypie geeigneten Darstellungsmethode benutzt.

Wir wollen hier die Lainer'sche Vorschrift näher beschreiben: 100 g Eisenammoniakalaun werden in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und durch Verdünnen mit kaltem Wasser auf das Volumen von 1 Liter gebracht. Nach völligem Abkühlen der Eisenlösung versetzt man sie allmählich unter Umschütteln mit 200 ccm einer Lösung von Soda (1 : 2). Nach erfolgter Fällung lässt man den Niederschlag absetzen und überzeugt sich durch einen abermaligen geringen Zusatz von Soda-Lösung, dass die Fällung eine vollständige war. Nach völliger Fällung und Klärung der über dem Niederschlage befindlichen Flüssigkeit wird letztere mittels eines Hebers abgezogen, dann mit 1 Liter Brunnenwasser übergossen und aufgeschüttelt. Später, nach eingetretener Klärung wird das Wasser wieder abgehebert und dieses Auswaschen des Niederschlages so oft wiederholt, bis das Waschwasser nicht mehr alkalisch reagirt. Nun bindet man über ein weites, grosses Glas ein Stück reine Leinwand, so dass diese einen flachen Sack bildet, belegt denselben mit zwei Lagen Filtrirpapier, befeuchtet es und bringt den Eisenniederschlag möglichst vollständig auf das Filtrirpapier. Es läuft ein klares Filtrat durch; man übergiesst noch zweimal mit destillirtem Wasser und lässt dann 1—2 Tage abtropfen. Der Niederschlag verringert dabei sein Volumen und wird rissig. In diesem Zustande lässt es sich am vollständigsten von der Unterlage trennen und wird mittels eines Spatels möglichst vollständig in ein ca. 300 cm fassendes Becherglas gebracht. Sodann wird in der Dunkelkammer bei gelbem Lichte 37,6 g feingepulverte krystallisirte Oxalsäure zum Eisenniederschlag gebracht und verrührt. Wenn sorgfältig gearbeitet wurde löst sich der Niederschag bis auf eine kleine Menge auf. Die entstandene neutrale Lösung von Ferrioxalat wird in der Dunkelkammer in eine Mensur abfiltrirt, mit destilirtem Wasser auf 187 ccm ergänzt und dann mit 2,3 g pulverisirter krystallisirter Oxalsäure angesäuert.[4])

Die so erzeugte Normal-Ferrioxalatlösung hat dieselbe Zusammensetzung wie die vorige d. h. 20 Proc. Ferrioxalat und 1,2 Proc. freie Oxalsäure.

---

auch — und zwar erscheint dies zweckmässiger — das Eisen in einer besonderen Partie der Flüssigkeit gewichts-analytisch bestimmen, indem man eindampft, glüht, mittels salpetersaurem Ammon einäschert und das zurückbleibende Eisenoxyd wägt.

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1890. S. 70; Phot. Corresp. 1889. S. 420 und 609.

2) Phot. Corresp. 1894; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 490.

3) Hübl's Platindruck. 1895. S. 10.

4) Zuviel freie Oxalsäure bewirkt Polarisationserscheinungen in den Platincopien (Lainer, Phot. Corresp. 1894. S. 336).

Für gewisse Zwecke ist ein Zusatz von Kaliumchlorat in die Sensibilisirungslösung günstig, man thut am besten, eine mit Chlorat versetzte Eisenlösung für den jeweiligen Gebrauch aufzubewahren. Man stellt dieselbe dar, indem man eine abgemessene Menge der normalen Eisenlösung mit so viel Kaliumchlorat versetzt, dass auf je 100 ccm Flüssigkeit 0,4 g des Salzes kommen. (Normal-Chlorateisenlösung.)

Zusatz von Platinchlorid oder besser von Natriumplatinchlorid bewirkt contrastreichere Copien mit reineren Weissen.

Die Lösung von Ferrioxalat vermag zahlreiche wasserunlösliche Salze z. B. Bleioxalat, Kaliumplatinchlorid, Quecksilber, Wismuth und Kupferverbindungen aufzulösen; solche Zusätze verändern (beschleunigen) häufig die Bildentwicklung. (Hübl.)

C. Festes Ferrioxalat. Seit 1896 bringt die chemische Fabrik von Dr. Schuchardt in Goerlitz trockenes Ferrioxalat in Form grünlichgelber Blättchen in den Handel, welche durch Lösen in der 4fachen Menge Wasser eine für Platindruck geeignete Ferrioxalat-Normallösung liefert. Ein solches Präparat erhält man durch Eindampfen der sub 1 und 2 beschriebenen Lösungen von Ferrioxalat im Vacuum bei möglichst niedriger Temperatur.

3. Doppelsalze der Ferrioxalate.

Die Doppelsalze der Ferrioxalate mit Kalium-, Natrium- und Ammoniumoxalat wurden bereits auf S. 196 beschrieben. Sie werden gleichfalls im Platindruck verwendet. Eine Lösung von 50 g Natriumferrioxalat in 100 ccm Wasser dient als Natriumferrioxalat-Normallösung.

4. Eigenschaften und Aufbewahrung der Ferrioxalat-Lösung.

Die Ferrioxalatlösung ist eine gelblichgrüne Flüssigkeit vom spec. Gewicht = 1,152. Sie ist im Handel erhältlich (Dr. Just in Wien, Dr. Schuchard in Goerlitz, Schering in Berlin, Dr. Jacoby in Berlin u. A.) und soll im Finstern an einem kühlen Orte aufbewahrt werden. Eine käuflich bezogene Ferrioxalatlösung ist mit einer Lösung von rothem Blutlaugensalz zu prüfen (es darf keine oder eine schwach grünliche Färbung entstehen, Abwesenheit von Ferrosalz); ferner darf sich die Lösung mit der zehnfachen Menge Wasser gekocht und verdünnt nicht trüben (Abwesenheit basischer Ferrioxalate).

5. Zusätze fremder Substanzen und ihre Wirkung zum Ferrioxalat.

Oxydirende Substanzen, wie Kaliumchlorat, Bichromat u. s. w. führen theilweise das Platinchlorür in Chlorid über, welches härtere Bilder gibt; schon ein minimaler Gehalt von 0,01 Proc. Kaliumchlorat übt einen Einfluss aus. Zusatz von Platinchlorid oder seinen Doppelsalzen vermehren im selben Sinne die Contraste der Platinbilder (Pizzighelli, Hübl, Lainer).

II. Wahl und Vorpräparation des Rohpapieres.

Je nach der Beschaffenheit der zu copirenden Bilder wird man Papier von glatter oder von rauher Oberfläche wählen. Bilder, bei

welchen es hauptsächlich auf die Wiedergabe selbst der feinsten Details ankommt, wie kleinere Porträte, erfordern ein glattes Papier; solche hingegen, bei welchen der Gesammteindruck massgebend ist oder welche mit Kreide oder Farbe weiter ausgeführt werden sollen, wie Landschaften, Reproductionen von Gemälden, Vergrösserungen u. s. w. werden häufig auf rauhem Papier copirt.

Gute Sorten von Papier für Platindruck sind Rives-[1]) und Steinbachpapier, Schöpfpapier No. 27 der Neusiedler Aktiengesellschaft für Papierfabrikation in Wien, Rollenzeichenpapier von Schleicher & Schüll in Düren; auch Bristol-Carton eignet sich gut.

Es ist zu berücksichtigen, dass zahlreiche im Handel vorkommende Papiere mit Ultramarin gebläut sind; derartige Papiere werden beim Behandeln mit Salzsäure gelblich und sind zu vermeiden. Am zweckmässigsten sind Papiere, die mit Cobaltblau (Smalte) gebläut sind.

Das käufliche Papier muss vor der Sensibilisirung einer Vorpräparation mit Gelatine-, Arrow-root- oder Algeïn-Lösung unterzogen werden. Diese Vorpräparation wird zu dem Zwecke unternommen, um die Poren des Papieres theilweise zu füllen, so dass die Sensibilisirungslösung nicht zu sehr in die Papiermasse sinken kann. Ganz dürfen die Poren nicht geschlossen werden, da sonst die lediglich aus Platin im feinst vertheilten Zustande bestehenden Bilder zu sehr auf der Oberfläche des Papieres liegen und beim Entwickeln leicht abgeschwemmt werden würden.

Gelatine-Papiere geben mehr bläulichschwarze, Arrow-root-Papiere mehr braunschwarze Töne; dieser Farben-Unterschied tritt bei glatten Papieren mehr hervor als bei rauhen.

Da Gelatine-Leimung die Eigenthümlichkeit hat, geringe Mengen von Platin- sowie auch von Eisensalzen hartnäckig zurückzuhalten, so geben derartig vorpräparirte Papiere den Platinbildern die Neigung zum Vergilben. Man bevorzugt deshalb Stärke[1]), isländisches Moos, Traganth, Agar-Agar.

A. Vorpräparation gut geleimter Papiere.

Gut geleimte Papiere (Rives, Steinbach, Rollenzeichenpapiere) sind an und für sich gut geleimt und brauchen nur mit einer 1 procentigen Stärkelösung vorpräparirt zu werden, z. B. 10 g Arrow-root werden mit etwas

---

1) Rives, 19 Kilo-Papier, glatt, ist sehr häufig gebraucht, ebenso 19 Kilo-Papier, rauh; ferner glatter elfenbeinartiger 47 Kilo-Carton und rauhes cartonartiges 32 Kilo-Papier; auch whatmanartiges Rives-Papier (mittel und stark rauh) wird mit Erfolg verwendet.

2) Hübl, Platindruck. 1895. S. 32.

Wasser in einer Reibschale verrieben und langsam unter Rühren in $^3/_4$ bis 1 Liter siedendes Wasser gegossen. Diese Lösung wird mittels eines Schwammes (oder weichen Borstenpinsels) auf den Papierbogen, welcher durch Heftnägel auf ein Brett gespannt ist, reichlich gestrichen und dieser zum Trocknen aufgehängt. Man kann auch den Bogen ganz in diese Lösung oder in 10 Thl. Arrow-root, 800 Thl. Wasser und 200 Thl. Alcohol untertauchen und zum Trocknen aufhängen (gibt mehr bräunliche Bilder). [Für schwarze Bilder nimmt man als Vorpräparation: 10 g Gelatine, 800 ccm Wasser, 3 g Alaun und 200 ccm Alcohol; ist im Allgemeinen weniger zu empfehlen als Arrow-root.] Papiere mit tiefem Korn müssen mit Stärkepräparation bestrichen und mittels eines langhaarigen, breiten, weichen Vertreib-Pinsels so lange behandelt werden, bis die Papieroberfläche nass wird.

B. Vorpräparation von schlecht geleimten Papieren.

Stark saugende Papiere (Aquarell-, Schöpfpapier u. s. w.) werden stets in Tassen mit den oben beschriebenen Leimungsflüssigkeiten während 5—30 Min. untergetaucht und danach getrocknet. Unter Umständen muss man die Leimungsflüssigkeiten stärker (mit der Hälfte Wasser) herstellen. Englische Aquarellpapiere (Whatman-, Zander-, Heading-Papier) müssen zuvor entleimt werden (s. Silbercopirverfahren S. 99).

III. Ueberziehen des Papieres mit der Platin-Eisenlösung.

Unmittelbar vor dem Gebrauche wird der Grösse der zu sensibilisirenden Bogen entsprechend, eine der weiter unten angegebenen Mischungen von Platin- und Eisenlösung in einer Mensur bereitet.

Auf je einen Bogen Papier (50 × 70 cm) nimmt man 8 bis 10 ccm einer der unten erwähnten Platin-Eisenlösungen (s. S. 223); die Flüssigkeitsmenge variirt mit dem Aufsaugungsvermögen des Papieres.



Fig. 72.

Das zu überziehende Papier wird mit zwei Heftnägeln auf ein mit Papier belegtes Reissbrett (oder Tischplatte) befestigt, das erforderliche abgemessene Quantum der Platin-Eisenlösung in die Mitte des Bogens gegossen und mittels eines käuflichen ohne Metall gefassten sog. Leimpinsels (Fig. 72) oder einer schmalen aus weichen Haaren hergestellten Bürste von 10 cm Länge und 3 cm Breite rasch über die ganze Papierfläche vertheilt. Hierauf entfernt man die Heftnägel, denn der feuchte Bogen bleibt auch ohne Befestigung liegen. Die Flüssigkeit wird nun vertheilt, indem man den Bogen abwechselnd nach der Breite

und Länge überfährt, bis der Bogen gleichmässig nass und frei von Strichen ist.

Die Operation muss bei schwachem Gaslicht oder in der Dunkelkammer bei hellgelbem Licht vorgenommen werden. Gedämpftes Tageslicht ist gefährlich (Schleierbildung).

Enthält die Sensibilisirung Eisenoxalat-Doppelsalze, welchen eine grosse Neigung zur Krystallbildung zukommt, so muss besonders bei Papieren mit nicht saugender, harter Oberfläche die Krystallisation verhindert werden. Würde man nämlich ein solches Papier in noch nassem Zustande zum Trocknen aufhängen, so würde es sich mit einer Unzahl kleiner glitzernder Kryställchen bedecken, die das Zustandekommen glatter Töne verhindern.



Fig. 73.

Man behandelt in diesem Falle die noch gleichmässig nasse Oberfläche des Papiers mit einem breiten langhaarigen Pinsel, dem sogen. Vertreiber (Fig. 73). Dieser wird in raschen kreisförmigen Bewegungen, unter leichtem Druck so lange über das Papier geführt, bis jeder Feuchtigkeitsglanz verschwunden ist und die Oberfläche ein gleichmässig mattes Aussehen zeigt. Dann erst wird der Bogen getrocknet.

Auch bei Gegenwart von Arrow-root, Gummi oder Gelatine in der Sensibilisirung ist das Behandeln mit dem Vertreibpinsel nothwendig. Diese Substanzen veranlassen nämlich das Entstehen zahlloser kleiner Luftbläschen, und da überdies der dicklichen Flüssigkeit die Neigung sich auszubreiten fehlt, so würde nach dem Trocknen jeder Pinselstrich sichtbar sein. (Hübl.)

Der so präparirte Bogen wird mittels Klammern oder Heftnägeln im dunkeln Raume aufgehängt, und sobald die Feuchtigkeit von der Oberfläche verschwunden ist, bei mässiger Wärme (30 bis 40 Grad C.) in der Nähe eines Ofens oder in einem Trockenkasten scharf getrocknet.

Wird das Papier zu früh in der Wärme getrocknet, so bleibt die Sensibilisirungsflüssigkeit zu sehr auf der Oberfläche des Papieres, und das Bild geht beim Entwickeln leicht herab. Bleibt das Papier hinwieder zu lange stehen, bevor es in der Wärme getrocknet wird, so sinkt die Sensibilisirungsflüssigkeit zu tief in die Papiermasse, und das Bild erscheint dann flau, ohne satte Schwärzen. Als Regel kann man annehmen, dass der Trocknungsprocess, vom beendigten Aufstreichen angefangen, nicht länger als $^1/_2$ bis 1 Stunde dauern darf.

Die Temperatur beim scharfen Trocknen soll die oben angegebenen Grenzen nicht überschreiten, da sonst eine partielle Reduction des Eisensalzes auch bei Lichtabschluss stattfindet.

Im Winter kann man das Papier in der Nähe eines Ofens trocknen, oder man bewegt es über einer Flamme hin und her oder man braucht Trockenkästen (ähnlich wie für Lichtdruckplatten).

IV. Aufbewahrung der Platinpapiere.

Jedes Papier, welches Ferrioxalat enthält, verändert sich auch im Finstern allmählich von selbst, wenn Feuchtigkeit hinzutritt: es wird unter Bildung basischer Eisensalze bräunlich (Hübl). In vollkommen trockenem Zustande ist es wochen- oder monatelang haltbar, erfährt aber dann auch allmählich eine Veränderung, indem ein Theil des Ferrioxalates in Ferrooxalat übergeht[1]) und dann im Platinbilde einen grauen Ton (Schleier) erzeugt, welcher altes Platinpapier minderwerthig resp. unverwendbar macht.

Noch zersetzlicher als die Papiere mit Ferrioxalat sind jene Platin-Auscopirpapiere mit Natriumferrioxalat.

Um das Platinpapier einige Monate lang aufzubewahren, schliesst man sie in Büchsen von paraffinirtem Papier oder besser in Chlorcalcium-Trockenbüchsen ein und verschliesst dieselben luftdicht (Anlegen eines Kautschukringes um den Deckelrand) oder verlöthet sie.

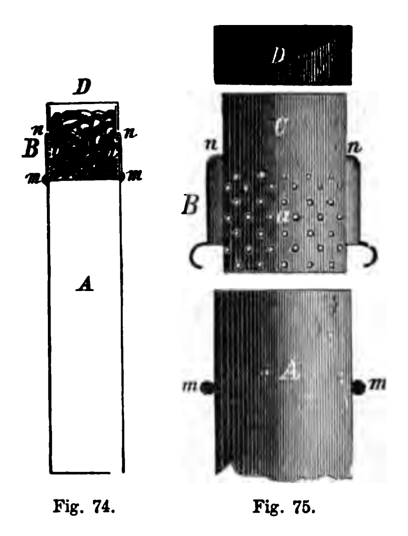


Fig. 74. Fig. 75.

Runde Trockenbüchsen (seltener kastenartige) sind häufig im Gebrauche (Fig. 73 und 74). Der Deckel *B* der Büchse *A* besteht aus zwei Theilen; der untere Theil *C*, welcher auf die Büchse aufgesteckt wird, enthält den siebartig durchlöcherten Einsatz *a*, worin das in Fliesspapier eingewickelte vollkommen trockene Chlorcalcium oder Asbest, mit geschmolzenem Chlorcalcium getränkt, sich befindet; der obere Theil *D* dient zum Abschluss des Behälters *a*. In feuchten Localen wird es sich empfehlen, die Fugen *m n* durch darüber gestreifte Gummiringe luftdicht zu schliessen.

1) Diese Reaction wird durch Kaliumplatinchlorür befördert, indem dieses allmählich zu Chlorid umgewandelt und das Ferrisalz reducirt wird (Hübl).

Das feuchte Chlorcalcium kann man leicht durch Erhitzen in einem eisernen Gefässe entwässern und hierdurch wieder brauchbar machen.

V. Verschiedene Methoden der Sensibilisirung und Entwicklung von Platinpapier.

Wie bereits zu Anfang dieses Capitels erwähnt wurde, kennt man verschiedene Methoden der Sensibilisirung von Platinpapier, welche verschiedenartige Entwicklung verlangen.

1. Platin-Eisenpapier mit platinfreier Entwicklung. Es besteht der Hauptsache nach aus Kaliumplatinchlorür und Ferrioxalat. Je nach den Mischungsverhältnissen der sensiblen Schicht kann man das schwach ancopirte Bild mit heisser oder aber mit kalter Kaliumoxalat-Lösung entwickeln und unterscheidet die Unterabtheilungen:
   A. Heiss-Entwicklungsprocess und
   B. Kalt-Entwicklungsprocess.
2. Eisenpapiere mit platinhaltigem Entwickler.
3. Platinpapier mit Selbstentwicklung in der Schicht (Auscopirpapier).

Alle diese Arten von Platinpapieren geben brauchbare Resultate und es lässt sich der Farbenton der Platinbilder durch gewisse Zusätze von blauschwarz bis braun variiren oder hinterher durch Tonungsprocess verändern.

1. Darstellung von Platin-Eisenpapier mit platinfreier Entwicklung.

A. Platinpapier mit Heiss-Entwicklung.

Erste Methode zum Sensibilisiren des Papieres:

Die Sensibilisirungslösung besteht:

Für Negative, wie solche beim Silberdruck verwendet werden:
24 ccm Normal-Platinlösung (s. S. 216),
14 „ Normal-Ferrioxalatlösung (s. S. 217),
8 „ Chlorat-Eisenlösung (s. S. 218).

Für flaue Negative, Reproductionen, Stiche u. s. w.:
24 ccm Platinlösung,
22 „ Chlorat-Eisenlösung.

Für harte Negative:
24 ccm Normal-Platinlösung,
22 „ Normal-Ferrioxalatlösung.

1 ccm dieser Lösungen genügt zur Präparation von ca. 350 qcm Papierfläche oder 10 ccm pro 1 Bogen Papier vom Formate 50 × 66 cm. Bei stärker saugendem Papier setzt man noch 4 ccm Wasser zu.

Zweite Methode zum Sensibilisiren des Papieres:

Man mischt 6 ccm Normal-Platinlösung, 9 ccm Ferrioxalatlösung (s. S. 217) und fügt 1—2 Tropfen einer Lösung von Natriumplatinchlorid (1 : 10) hinzu, welches letztere die Lichter rein weiss erhält; um contrastreichere Copien zu erzielen, setzt man dem Gemisch ca. 10 Tropfen Kaliumbichromat-Lösung (1 : 100) zu. Bei stärker saugendem Papiere werden noch 4 ccm Wasser zugesetzt.

15—20 ccm dieses Gemisches genügen zur Präparation von ca. 2 Bogen Papier vom Formate 50 × 66 cm. Gibt neutrale schwarze Bilder. Für blauschwarze Bilder wird 1 ccm einer Lösung von Oxalsäure-Gelatinelösung [1]) zugesetzt; ein kleiner Zusatz von Ammoniumoxalat unterstützt das Entstehen blauschwarzer Töne (Lainer [2]).

Bei stärker saugendem Papier setzt man dieser Mischung 4 ccm Wasser zu. Das Papier soll vor dem Sensibilisiren nicht zu trocken sein, es ist daher zweckmässig, dasselbe zunächst einige Stunden in einen feuchten Raum zu legen.

Die Lösung wird mittels eines Borstenpinsels aufgetragen, und dann das Papier bei 30—40 Grad scharf getrocknet.

Das sensibilisirte Papier muss in Chlorcalciumbüchsen aufbewahrt werden.

Copiren der Bilder.

Dasselbe erfordert, besonders bei trübem Wetter, eine viel kürzere ($^1/_2$—$^3/_4$) Exposition als bei Anwendung von Albuminpapier. Bei richtiger Copirzeit sind die Einzelheiten in den Lichtern der Copien nur sehr schwach sichtbar. Gelbes Licht (Gas- oder Lampenlicht) gestattet zufolge des Umstandes, dass die gelbe Farbe der Präparation aufgehoben erscheint, eine günstigere Beurtheilung. Eine genaue Abschätzung des Copirgrades bietet mitunter auch dadurch Schwierigkeit, dass ein ganz geringer Grad von Feuchtigkeit die Copie deutlicher hervortreten macht. Um ganz sicher zu gehen, benutzt man mitunter ein Photometer (Vogel, Savayer), indem man vorerst auf einem schmalen Streifen des Platinpapieres, welches die grössten Contraste des Negatives überdeckt, Copirproben anstellt.

Entwickeln der Bilder.

a) Für schwarze Töne. Als Entwicklungslösung dient eine auf ca. 80 Grad C. erwärmte, mit Oxalsäure oder Citronensäure stark an-

1) 2 g Gelatine, 20 ccm Wasser und 0,5 g Oxalsäure. (Nach Hübl, Platindruck 1895, S. 76.)

2) Phot. Corresp. 1893, S. 286 und 1894, S. 336.

gesäuerte[1]), kalt gesättigte Lösung (1 : 3) von neutralem Kaliumoxalat.[2]) Das Bild wird mit derselben übergossen. — Reichlich belichtete Copien können in einer kalten wässerigen Oxalatlösung hervorgerufen werden.[3]) Höhere Temperatur des Entwicklers bewirkt rascheres und tieferes Schwärzen der Bildstellen, weshalb bei dieser Art von Platin-Entwicklung die Warm-Entwicklung bevorzugt wird.

Man giesst die heisse Lösung reichlich über das auf den Boden einer schräg gehaltenen Tasse gelegte, schwach ancopirte Platinbild; die Entwicklung erfolgt plötzlich und wird durch Eintauchen in ein Salzsäurebad gehemmt (s. u.). Diese Methode ist besser als Schwimmenlassen (Schicht nach unten) auf einer Entwicklerlösung, weil man in ersterem Falle den Fortgang der Entwicklung besser controlliren kann.

Als Verzögerer bei diesem Entwicklungsprocess wirkt der Zusatz oxydirender Substanzen zum Kaliumoxalat (z. B. unterchlorigsaures Kali, Kaliumbichromat); Chlor- oder Bromsalze verhindern das Zustandekommen intensiver Schwärze; Natriumsulfit verhindert die entwickelnde Kraft der Oxalatentwicklung gänzlich, weil nicht reducirbares Platinsulfit entsteht (Hübl).

b) Für braune Töne mittels Quecksilbersalzen. Es werden der zum Entwickeln dienenden concentrirten Kaliumoxalatlösung $^1/_2$ bis 1 Proc. Quecksilberchlorid zugesetzt, z. B. 300 Thl. Kaliumoxalat, 1000 Thl. Wasser und 5 Thl. Quecksilberchlorid gelöst in 100 ccm heissem Wasser. Man erwärmt die Oxalatlösung auf 80 Grad C. und fügt dann die Quecksilberlösung zu. Der Farbenton variirt mit der Menge des Quecksilbersalzes. Zusatz von etwa 4 Proc. Citronensäure oder Oxalsäure zum Entwickler wirkt günstig (Hübl). Der quecksilberhaltige Entwickler muss immer frisch bereitet werden.

Nach Hübl wirkt ein Gemisch von Kaliumoxalat mit Phosphat (s. S. 213) günstiger auf die Entstehung von sepiabraunen Platinbildern, namentlich wenn man das Quecksilberchlorid gleich von vornherein der Platinpräparation der Papiere zusetzt (4 ccm Normal-Platinlösung, 6 ccm Normal-Ferrioxalatlösung, 1 ccm Quecksilberchlorid (1 : 20), 2 Tropfen

---

1) Säurezusatz ist nicht unbedingt nöthig; er wirkt dem Gelbwerden der Papiere durch Eisenverbindungen entgegen.

2) Auch Natriumacetat (mit etwas Oxalsäure versetzt) oder Natriumcitrat entwickeln das Platinbild (Pizzighelli und Hübl); ebenso kalte Natriumcarbonatlösung (Cox, 1886).

3) Mallmann und Scolik (Phot. Rundschau 1887, S. 157); Liebig (Eder's Jahrb. f. Phot. 1888, S. 338). Die Temperatur des Entwicklers ist für den Farbenton von Einfluss. Heisser Oxalatentwickler gibt mehr bräunliche, kalter mehr blauschwarze Nüancen (Lainer).

Natriumplatinchloridlösung (1 : 10) und, falls man sehr rauhes Papier verwendet, noch 4 ccm Wasser[1]). Für solches Papier kann der Entwickler frei von Quecksilber sein, z. B. 100 Thl. Kaliumoxalat, 50 Thl. Kaliumphosphat, 20 Thl. Citronensäure, 10 Thl. Chlorkalium, 1000 Thl. Wasser; Temperatur 70 Grad C. — Mit diesem Entwickler kann auch gewöhnliches Heiss-Entwicklungspapier (s. S. 223) mit brauner Farbe entwickelt werden, wenn man ersterem 1 Proc. Quecksilberchlorid zusetzt und bei 80 Grad C. entwickelt.

Fixirung und Wässern der Platinbilder.

Nach dem Entwickeln werden die Bilder in eine Lösung von 1 Thl. Salzsäure in 80 Thl. Wasser gebracht, und einige Minuten darin belassen. Diese Salzsäurelösung wird zwei- bis dreimal gewechselt, bis die Papierschicht die gelbe Färbung (Eisen- und Platinsalz) verloren hat. Schliesslich wäscht man 1 — 2 Stunden in fliessendem Wasser und trocknet.

B. Sepia-Platinpapier mittels Palladiumsalzen[2]) und heisser Entwicklung.

Man mischt 5 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1 : 6), 12 ccm Normal-Ferrioxalatlösung, 5 ccm Kalium-Palladiumchlorürlösung (1 : 6), 10 — 20 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1 : 10), 10 — 15 Tropfen Quecksilberchloridlösung (1 : 20) und 5 ccm Wasser. — Es wird mit warmer Kaliumoxalatlösung (s. S. 225) entwickelt.

Die Farbennüance ist etwas anders als bei den nur mittels Quecksilbersalzen erzielten, soeben beschriebenen braunen Platinbildern.

C. Platinpapier mit kalter Entwicklung.

Jedes reichlich belichtete Heiss-Entwicklungs-Platinpapier lässt sich auch mit concentrirter kalter Kaliumoxalatlösung schön entwickeln. Gewisse Zusätze zu der sensiblen Schicht (z. B. Bleioxalat, Ammoniumferrioxalat), oder zum Entwickler (z. B. Kaliumphosphat[3]) befördern die Entstehung kräftiger Copien beim Kalt-Entwicklungsprocess.

Das Kalt-Entwicklungspapier mit gewöhnlichem Kaliumoxalat-Entwickler (zuerst von Willis 1892 auf den Markt gebracht[4]) hat gegenwärtig besonders grosse Verbreitung gefunden.

---

1) Eine andere Formel gab A. Lainer (Phot. Corresp., Bd. 30, S. 325): 6 Thl. Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 6), 2,5 Thl. Normal-Eisenlösung (S. 217), 3 Thl. Normal-Eisenchloratlösung (S. 218) und 1,2 Thl. kalt gesättigte Quecksilberchloridlösung.

2) Kaliumpalladiumchlorür (PdK_2Cl_4) bildet bräunliche, in Wasser lösliche Krystalle.

3) Willis (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892, S. 449).

4) Eder's Jahrbuch für 1892, S. 486; 1893, S. 436.

Untersuchungen zur Herstellung von Kalt-Entwicklungspapier rühren von Prof. A. Lainer[1]) und Baron Hübl[2]) her.

Erste Methode (mit platinfreiem Entwickler).

Die Papiere werden mit einer Lösung von 8 g Gelatine in 400 ccm Wasser und Zusatz von 1 g Alaun vorpräparirt (Ueberstreichen mit einem Schwamm) und dann mit folgender Platin-Blei-Eisenlösung bestrichen.

Darstellung der Blei-Eisenlösung (Hübl). Man löst in je 100 ccm der normalen Ferrioxalatlösung 1 g trockenes oxalsaures Blei (hergestellt durch Fällen von 10 g Bleizucker gelöst in 100 ccm Wasser durch Zusatz von 4 g Oxalsäure, welche zuvor in Wasser gelöst wurde) auf.

Die Platin-Blei-Eisenlösung wird durch Mischen von 6 ccm Blei-Eisenlösung, 4 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1 : 6) und event. (wenn das Papier stark saugt) 2—3 ccm Wasser und Zusatz von 15 bis 20 Tropfen Kaliumbichromatlösung (1 : 100) hergestellt. (Für dichte Negative ist weniger Chromat besser, weil sonst die Bilder hart werden, z. B. die Hälfte.)

Damit bestreicht man die gelatinirten Papiere, trocknet, belichtet und entwickelt mit einer kalt gesättigten Lösung von neutralem, oxalsaurem Kali bei gewöhnlicher Temperatur (nicht selten ist eine Temperatur von 20—30 Grad C. günstiger). Am besten ist das Aufstreichen dieses Entwicklers mit einem breiten Pinsel auf das (auf ein Brett gespannte) Papier. Glycerin wirkt hemmend, was beim Auftragen des Entwicklers mit dem Pinsel von Werth sein kann (z. B. Zusatz von $^1/_2$ bis gleichen Theil Glycerin zur Kaliumoxalatlösung[3]) oder Anwendung eines Gemisches von 20 g Kaliumoxalat, 60 ccm Wasser und 12 ccm Glycerin.[4])

Für blauschwarze Platindrucke wird Oxalatphosphat empfohlen: 480 ccm Wasser, 40 g Kaliumoxalat, 8 g Kaliumphosphat und 1 g Kaliumsulfat (Dr. Jacoby[5]); Vermehrung des Kaliumoxalats auf's dreifache vermehrt die Energie.

Die Fixirung erfolgt im Salzsäurebad, ganz so wie bei den Heiss-Entwicklungspapieren (S. 227).

---

1) Eder's Jahrbuch für 1895. S. 287. (Daselbst ist auch die Reaction des Bichromats und von Natriumplatinchlorid zur Vermehrung der Brillanz beschrieben.)

2) Hübl, Die Platinotypie. 1895.

3) Maes (Eder's Jahrbuch für 1894. S. 436).

4) Gaedicke, Platinverfahren. 1897. S. 52.

5) Gaedicke a. a. O.

Zweite Methode zur Herstellung von Kalt-Entwicklungspapier (besonders für Strichreproductionen) mit Platin im Entwickler.

Die Platinotypie mit kalten, platinhaltigen Entwicklern wurde von Willis (1888) eingeführt.[1]) Diese Methode besteht darin, dass man wenig Platinsalz in die sensible Papierschicht gibt, den restlichen Theil derselben in den Entwickler bringt und durch Zusatz von orthophosphorsaurem Kali zum Kaliumoxalat die Entwicklung befördert. Das Verfahren steht wenig in Anwendung; für Strichreproductionen hat es Baron Hübl ausgearbeitet und sich in unseren Händen bewährt.

Die Papiere werden mit Arrow-root vorpräparirt (s. S. 219) und dann mit folgender Platin-Blei-Eisenlösung bestrichen. — Die Präparationsflüssigkeit wird durch Mischen von 10 ccm Blei-Eisenlösung mit 1 ccm Kalium-Platinchlorürlösung hergestellt; für weiche, wenig gedeckte Negative mischt man 10 ccm Blei-Eisenlösung (s. S. 228), 0,6 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1 : 6) und 0,8 ccm Natrium-Platinchloridlösung (1 : 10), welch letzteres jedoch zuletzt gesondert zugesetzt werden muss; für kleine, weiche Negative mischt man 10 ccm Blei-Eisenlösung mit 1,6 ccm Natrium-Platinchloridlösung (1 : 10). — Vermehrung (Verdopplung) des Natrium-Platinchlorids bewirkt Vermehrung der Contraste der Bilder und Entstehung tieferer Schwärzen. Man kann diese Präparationsflüssigkeit noch mit der Hälfte Wasser verdünnen und auch den Platingehalt auf die Hälfte herabsetzen. — Als Entwickler dient: 1 ccm Kalium-Platinchlorürlösung (1 : 6) und 10—20 ccm einer Lösung von Oxalatphosphatlösung (hergestellt aus 100 Thl. Kaliumoxalat, 50 Thl. phosphorsaurem Kali und 1000 Thl. Wasser) und 2 ccm Glycerin. Der Entwickler wird mittels eines Pinsels aufgetragen (Baron Hübl).

Das Fixiren erfolgt mit Salzsäure, wie auf S. 227 angegeben wurde.

D. Platinpapier mit Selbstentwicklung (Auscopirpapier).

Pizzighelli machte im Jahre 1887 Versuche zur Erlangung von Platinbildern direct im Copirrahmen, wobei also die Reduction des Platinsalzes schon ganz oder wenigstens zum grösseren Theil im Copirrahmen stattfindet, und ist hierbei zu sehr befriedigenden Resultaten gelangt.

Das Princip des Verfahrens besteht in Folgendem: Wenn man zur Sensibilisirungslösung Kaliumoxalat oder Natrium- oder Ammoniumoxalat hinzufügt, welche sonst zur Entwicklung benutzt werden, so werden dieselben während des Copirens, unter Einfluss der Luftfeuchtigkeit, an jenen Stellen, an welchen eine Lichtwirkung statt-

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. 1891. S. 524.

findet, eine Reduction des Platinsalzes zu metallischem Platin bewirken. Man kann gleich von vornherein die Doppelsalze von Ferrioxalat mit den genannten Oxalaten benutzen.

Pizzighelli gibt dem Natriumferrioxalat den Vorzug vor dem Ammonium-Doppelsalz, weil letzteres weniger brillante und mehr bläuliche Copien gibt. Das Kalium-Doppelsalz ist zu wenig empfindlich und zu schwer löslich.

Pizzighelli beschreibt mehrere Methoden der Präparation [1]), von welchen wir hier nur eine anführen. Pizzighelli fügte Gummi und Glycerin der Papierpräparation zu; das letztere hat den Zweck, die zur Bildentwicklung nöthige Feuchtigkeit leichter in die Papierschicht zu bringen.

Empfindliche Mischung besteht aus:

A.	Kaliumplatinchlorür	10 g,
	destillirtes Wasser.	60 ccm.
B.	Ammoniumferrioxalat	40 g,
	Gummi arabicum gepulv. . . .	40 g,
	Kaliumoxalatlösung (5 : 100) . .	100 ccm,
	Glycerin	3 ccm.
C.	Eisengummilösung B.	100 ccm,
	Kaliumchloratlösung (1 : 20) . .	8 ccm.
D.	Quecksilberchloridlösung (1 : 100).	20 ccm,
	Kaliumoxalatlösung (5 : 100) . .	40 ccm,
	Gummi arabicum gepulv. . . .	24 g,
	Glycerin	2 ccm.

Lösungen C und D sind lichtempfindlich, müssen daher im Dunkeln aufbewahrt werden.

Lösung B wird in der Weise hergestellt, dass man die Kaliumoxalatlösung auf ca. 40—50 Grad C. erwärmt, darin dann das Ferrisalz und das Glycerin löst und die warme Lösung zu dem in einer Reibschale befindlichen Gummi unter Umrühren nach und nach zufügt. Man verreibt eine Zeit lang und lässt dann die Mischung durch einige Stunden stehen, damit sich etwa zusammengeballte und ungelöste Gummitheilchen vollkommen lösen können. Man verreibt dann noch gut und seiht die Lösung durch ein reines Tuch in eine weithalsige Flasche. Die dickflüssige Lösung ist trübe und von grüner Farbe.

Mit der Zeit bildet sich ein feiner Niederschlag, der vor dem Gebrauche gut aufgerührt wird. Auch diese Lösung ist lichtempfindlich.

1) Phot. Corresp. 1887. Eder's Jahrbuch f. Phot. 1888. S. 335. — Neuere Vorschriften Pizzighelli's (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 42).

Zur Präparation des mit Arrow-root vorpräparirten Papieres werden die Lösungen in folgenden Verhältnissen gemischt:

Für schwarze Bilder und Negative mittlerer Dichte:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45×58 cm.
Gummieisenlösung B . .	6 „	
Gummichlorateisenlösung C	2 „	
Zusammen	13 ccm	

Für sepiabraune Bilder:

Platinlösung A	5 ccm	Menge für einen Bogen 45×48 cm.
Gummichlorateisenlösung C . . .	4 „	
Gummiquecksilberchloridlösung D	4 „	
Zusammen	13 ccm	

Nicht völlig auscopirte Bilder kann man mit einer kalten 5 procentigen Lösung von Kaliumoxalat oder Soda fertig entwickeln.

Zur Fixirung werden die Platindrucke wie bei der vorigen Methode mit Salzsäure behandelt und gewaschen.

Eine andere gute Vorschrift rührt von Baron Hübl her: 4 ccm Kaliumplatinchlorürlösung (1 : 6), 6 ccm Natriumferrioxalatlösung (1 : 2), 4 ccm Gummiarabicumlösung (1 : 2) und (für weiche Matrizen) 3—10 Tropfen Natriumplatinchloridlösung (1 : 10) oder ebensoviel Kaliumbichromatlösung (1 : 100). Die Mischung wird auf Papier aufgetragen (S. 221) und mittels des Vertreibpinsels so lange behandelt, bis die Oberfläche matt erscheint.

Das Auscopiren ist nur bei einem bestimmten Feuchtigkeitsgrad möglich,[1]) weshalb man das Papier durch 1—2 Minuten in einer Kiste, welche eine Schale mit 40 Grad C. warmem Wasser enthält, feucht werden lässt. Baron Hübl legt das aus der Chlorcalciumbüchse entnommene Platinpapier zwischen feuchtes (nicht nasses) Filtrirpapier 2—5 Minuten, bis es schmiegsam geworden ist. Dann wird es in den Copirrahmen eingelegt, dem Lichte ausgesetzt, bis die tiefsten Schatten dunkelgrau erscheinen. Man öffnet den Copirrahmen zur Hälfte, haucht darauf, wobei die Halbschatten rasch hervortreten (das Negativ muss durch Vorhalten eines Blattes Papier vor dem Hauch geschützt werden). Ist die Copirdauer erreicht, so befeuchtet man die Copie mittels eines Schwammes von hinten, legt sie zwischen feuchtes Fliesspapier, wobei binnen ca. $^1/_4$ Stunde das Bild erscheint und in verdünnter Salzsäure (1 : 80, s. S. 227) fixirt wird. Unterbelichtete Copien werden über Dämpfe von heissem Wasser gehalten (Hübl).

1) P. Cembrano (Phot. Wochenbl. 1888. S. 397); Lewinsohn (Phot. Rundschau 1894. S. 72); Hübl, Platindruck. 1895. S. 106.

Für Sepiabilder empfiehlt Baron Hübl eine Mischung von 4 ccm Normal-Kaliumplatinchlorürlösung (1:6), 6 ccm Natrium-Ferrioxalatlösung (1:2) und 1 ccm Kaliumpalladiumchlorür (1:8). Damit wird das mit Arrow-root vorpräparirte Papier überzogen, getrocknet und rasch verarbeitet, denn es hält sich auch in Chlorcalciumbüchsen nur kurze Zeit brauchbar. Die Copie ist sehr schwach sichtbar, so dass man mittels Photometers copiren muss; als Entwickler dienen heisse Wasserdämpfe oder Befeuchten des Bildes von der Rückseite mit Wasser und Legen zwischen Filtrirpapier.

VI. Ueber die chemische Natur der fertigen schwarzen und braunen Platinbilder.

Die schwarzen Platinbilder bestehen aus reinem, feinvertheiltem metallischem Platin und sind deshalb völlig unveränderlich gegen Licht und chemische Agentien. Daneben sind aber in den Bildern fast immer Spuren von Eisensalzen (vielleicht auch von Platinsalzen) zugegen, welche trotz der Behandlung mit drei Säurebädern und Waschen mit Wasser in den Papierschichten (namentlich bei Gelatineleimung, wenig bei Stärkeleimung des Papieres) bleiben. Diese minimalen Spuren von Eisenverbindungen[1]) können Veranlassung sein, dass die Weissen der Bilder (namentlich nach Einwirkung schwefelhaltiger Atmosphäre) etwas nachgilben[2]); jedoch ist hiermit niemals eine Zerstörung der Halbtöne der Platinbilder verbunden, so dass die Unveränderlichkeit der Platinbilder zweifellos ist.

Die braunen Platinbilder, aus palladium- oder quecksilberhältigen Papierpräparationen S. 227 erhalten, sind ebenso beständig, da sie nur aus einer anders gefärbten Platinmodification bestehen.[3])

Die mit Tonbädern (Urantonbad, Catechu u. s. w.) braungefärbten Platinbilder, enthalten als Bildunterlage gleichfalls metallisches Platin; die Tonung mit Uran ist ganz beständig, die mit Catechu jedoch ist nicht ganz lichtecht.

VII. Tonen und Verstärken fertiger Platinbilder mittels Ferridcyankalium-Gemischen.

Platinbilder werden in der für Silberbilder (Bromsilbergelatine) zuerst angegebenen Uran-Blutlaugensalz-Tonung braun gefärbt. Trotzdem

1) Ch. Jones, Eder's Jahrb. f. Phot. für 1896. S. 116.

2) Spiller (Phot. News. 1880. S. 1119; Bull. Asser. Belge Phot. Bd. 6, S. 560); A. Pringle (Eder's Jahrbuch f. 1888. S. 475); Dr. E. Vogel, (Eder's Jahrbuch für 1888. S. 339).

3) Die Färbung ist constant gegen Salzsäure, Bromwassser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff (Hübl, Eder's Jahrbuch f. Photogr. für 1895. S. 254).

die auf die Bilder sich lagernde braune Farbsubstanz in beiden Fällen dieselbe ist (Ferrocyanuran) ist doch der chemische Process in beiden Fällen verschieden: Silber setzt sich mit dem Uran-Blutlaugensalz-Tonbad (Ferricyanuran) chemisch in Ferrocyansilber-Ferrocyanuran um, wird also beim Tonungsprocess selbst angegriffen. Platin wird vom Urantonbad nicht chemisch angegriffen oder umgesetzt, sondern zieht lediglich das in dem Urantonbad (namentlich bei Gegenwart reducirender Substanzen) allmählich sich (zufolge Selbstzersetzung der Lösung) als Niederschlag ausscheidende Ferrocyanuran an, ähnlich einem „physikalischen Silberverstärker" oder Entwickler (s. Band 2, S. 29 und 56). Deshalb wirken die Urantonbäder beim Platinpapier am stärksten, wenn ihnen entsprechende Zersetzungsmittel (die eine allmähliche Ausscheidung von Ferrocyanuran bewirken) zugesetzt werden, z. B. Rhodanammonium[1]), schweflige Säure, Thiosinamin, Traubenzucker[2]).

Man stellt folgende Lösung her (Hübl):

a) 10 g Urannitrat, 10 ccm Eisessig und 100 ccm Wasser.

b) 10 g rothes Blutlaugensalz, 100 ccm Wasser.

c) 50 g Rhodanammonium gelöst in 100 ccm Wasser.

Zum Gebrauche mischt man 1 Liter Wasser nacheinander mit je 10 ccm dieser Lösungen. Das bestens gewaschene Platinbild wird in einer Tasse mit dieser Flüssigkeit in reichlicher Menge übergossen und in schaukelnder Bewegung erhalten; nach einigen Minuten tritt die Farbenänderung ein. Sollte die Tonung misslungen sein oder dem Farbenton nicht entsprechen, so kann die Copie durch Baden in schwach ammoniakalischem Wasser oder schwacher Sodalösung wieder in den ursprünglichen Zustand versetzt werden.

Weniger rothbraune (mehr dunkelbraune) Nuancen liefert: 1 Liter Wasser, 20 ccm Urannitratlösung (1 : 10), 20 ccm Ferridcyankaliumlösung (1 : 10), 20 ccm Natriumsulfitlösung (1 : 10) und 20 ccm Eisessig.

Eine Blautonung erhält man durch Mischen von 1 Liter Wasser, 5 ccm einer Ammoniak-Eisenalaunlösung (10 g Ammoniakeisennatrium, 10 ccm Salzsäure, 100 ccm Wasser), 2 ccm Ferridcyankaliumlösung (1 : 10), 5 ccm Rhodanammoniumlösung (1 : 2).

Uranbilder erhalten durch Eisenbäder grünliche Färbungen (bis blau).

Alkalien, z. B. Wasser mit ein wenig Ammoniak oder Soda, zerstören die Uran- oder Eisentonung völlig und das Platinbild kommt in seiner ursprünglichen Farbe und Intensität zum Vorschein; es kann dann nach

---

1) Dr. Strakosch; Baron Hübl (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1895. S. 492).

2) Hübl, Der Platindruck. 1895. S. 126.

vorhergegangenem Waschen mit Wasser, neuerdings getont werden (was für misslungene Tonungsversuche sehr gut verwerthbar ist).

VIII. Verstärken und Tonen der Platinbilder mittels Silber-, Platin- und Goldverstärkung. — Färben der Platinbilder mit Catechu u. s. w.

Das Platinbild ist so beständig und gegen chemische Reagentien so wiederstandsfähig, dass chemische Verstärkungsmethoden (welche bei Silberbildern mit Quecksilbersalzen u. s. w. leicht gelingen) nicht anwendbar sind. Dagegen hat das feinvertheilte metallische Platin die Eigenschaft, pulverige Niederschläge im Entstehungszustande anzuziehen (s. S. 233) und deshalb sind physikalische Verstärkungsmethoden (analog der sauren Silberverstärkung bei Silbernegativen) für Platinbilder anwendbar.

Bereits L. Clark[1]) hatte 1892 gezeigt, dass Silberpapier-Copien, welche mit Platin getont waren, durch Behandlung mit Pyrogallol, Essigsäure, Silbernitrat verstärkt werden können. Rowlond Briant[2]) fand, dass man auch reine Platinbilder mit Hydrochinon-Silberverstärker[3]) verstärken kann, wobei sich auch der Farbenton ändert, was L. Clark[4]) und Liesegang[5]) bestätigen. In diesen Fällen wird das in Ausscheidung begriffene feinvertheilte Silber von den Bildstellen angezogen. Günstig wirkt nach R. Rapp (Eder's Jahrbuch f. Phot. f. 1899) ein Gemisch von 50 ccm kalt gesättigter wässeriger Gallussäurelösung, 2 ccm Silbernitratlösung (1 : 10), 50 ccm Wasser und 10 Tropfen Essigsäure. Die vorher gut in Wasser geweichten Platinbilder werden hierin gebadet und schliesslich mittels schwach essigsäurehaltigem Wasser zwei- bis dreimal gewaschen. Zarte, detailreiche Bilder können mit Platinbädern platinirt werden. — In ähnlicher Weise, wie die Silberverstärkung kann auch eine Platinverstärkung erfolgen. Platinlösungen, welche mit reducirenden Substanzen vermischt werden und im Begriffe sind Platinpulver fallen zu lassen, wirken auf Platinbilder gleichfalls verstärkend (E. Vogel[6]), z. B. ein Gemisch von verdünntem Eisenoxalatentwickler mit ein wenig Kaliumplatinchlorürlösung, was auch Dr. Miethe[7]) bestätigt. Günstiger wirken langsam reducirende

1) Journ. Camera Club. 1892. S. 52. Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 487.
2) Journ. of Camera Club. 1892. S. 115. Eder's Jahrb. f. Phot. für 1893. S. 487.
3) S. Eder, Ausf. Handbuch d. Phot. 2. Aufl. Bd. 2, S. 263.
4) Phot. Chronik. 1894. S. 16.
5) Phot. Archiv April 1893; Eder's Jahrbuch. 1894. S. 438.
6) Phot. Mitth. 1887—88. S. 233.
7) Atelier des Photogr. 1894. Heft 3.

Substanzen, z. B.: 100 ccm Wasser, 5 ccm ameisensaure Natronlösung (1:10) und 5 ccm Platinchloridlösung (1:50), womit das mit Salzsäure und Wasser gewaschene Platinbild in einer Tasse übergossen wird (ca. 15 Min. lang) (Hübl, Der Platindruck, 1895. S. 123).

In ähnlicher Weise wie Silber-Platin, kann auch Gold auf die Platinbilder abgelagert werden, wie Dolland[1]) fand. Hierbei wird Glycerin als Hülfsmittel benutzt. Die gewaschenen Platinbilder werden oberflächlich mit Fliesspapier abgetrocknet, auf eine Glasplatte gelegt, einige wenige Tropfen Glycerin darauf vorsichtig mit den Fingerspitzen verrieben, dann eine 3 proc. Chlorgoldlösung mittels breiten, weichen Pinsels aufgestrichen und fortwährend mit dem Pinsel kreuz und quer gestrichen, bis die gewünschte Verstärkung im blauschwarzen Farbenton erfolgt ist. Man wäscht gut und legt schliesslich in verdünnten Metolentwickler (wie er zum Entwickeln von Bromsilbergelatineplatten benutzt wird, jedoch viel mehr mit Wasser verdünnt), um die letzten Spuren Chlorgold zu fällen, weil in diesem Falle die Weissen des Bildes sich nicht verändern, Reste von Chlorgold aber im Lichte das Bild rosenroth färben würden.

Färbung mit Catechu u. s. w. J. Packham[2]) machte die Beobachtung, dass die fein zertheilte Platinmasse, aus welcher die Platinbilder bestehen, durch Attraction Farbstoff aus ihren Lösungen anziehen, z. B. Catechu. Wahrscheinlich bewirkt der Umstand, dass Platinpulver Sauerstoff aufnimmt und an den Catechu abgibt, das Entstehen dunkelbrauner Farbproducte aus Catechu. Besonders günstig verläuft der Process, wenn bei Entwicklungs-Platinbildern der Kaliumoxalatlösung (dem Entwickler) 6 Proc. Zucker beigemischt werden und bei 50 Grad C. entwickelt wird. Entwicklungsbilder mit Glycerin (s. S. 228) eignen sich weniger für den Catechu-Färbungsprocess. Man stellt einen Absud von 1 Thl. Catechu in 20 Thl. Wasser her und fügt nach dem Erkalten 4 Thl. Spiritus zu. Vor dem Gebrauche mischt man $^1/_2$ Liter Wasser von ca. 60 Grad C. mit 30 bis 40 Tropfen dieser Farblösung und taucht das Platinbild ein (wenige Minuten). Eine kleine Menge Kaliumoxalat oder neutrale venetianische Seife gibt den Copien einen wärmeren Ton. Kalte Farbbäder wirken gleichfalls (nach mehreren Stunden). Man wäscht mit Wasser, trocknet und reibt mit einem trockenen weichen Tuch ab. Lässt man dann ein Bad von 150 Thl. Wasser, 2 Thl. Natriumbicarbonat und 1 Thl. venetianische Seife bei 80 Grad C. während 5 Min. einwirken, so werden die Weissen geklärt und die Farben verstärkt.

---

1) Phot. Works. 1894. S. 97 und 104; Brit. Journ. Phot. 1894. S. 132. Journ. Phot. Soc. London, 27. März 1894; Eder's Jahrbuch. 1895. S. 494.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 523. Gaedicke, Das Platinverfahren. 1897. S. 71.

Sehr schwache Bichromat- oder Eisenlösungen modificiren die Farbe, verdünnte Säuren nehmen sie grossentheils weg. Die Catechufärbungsmethode liefert mitunter hübsche Farbentöne von abnormer Nuance.

IX. Gradation der Platinbilder verglichen mit jener der Silberbilder.

Die Abstufung von Licht und Schatten (Gradation) bei Platinotypien und Silbercopien ist verschieden. Fig. 76 illustrirt den Unterschied zwischen beiden. Die Intensität des Lichtes wächst in beiden Fällen von $^1/_{256}$ bis 1. Platinpapier gibt schon bei der Lichtwirkung $^1/_8$ praktisch

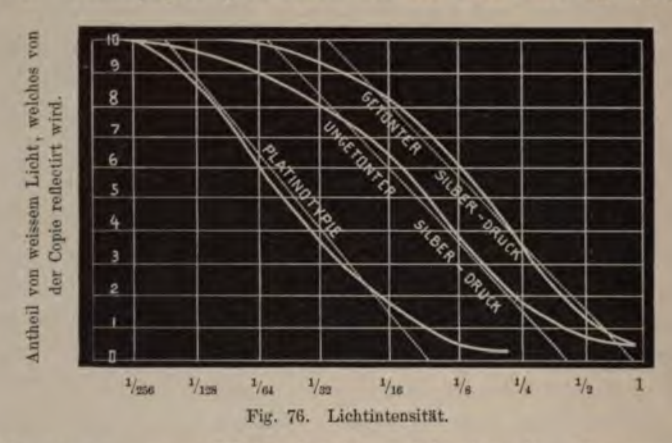


Fig. 76. Lichtintensität.

volle Schwärzung, wenn Weiss bei $^1/_{256}$ sich einstellt. Dagegen werden Silbercopien erst bei der vollen Belichtung = 1 intensiv schwarz, und sind praktisch weiss, wenn $^1/_{64}$ Belichtung gegeben war, was der beiläufig viermal grösseren Empfindlichkeit des Platinpapieres entspricht. In beifolgender Figur sind in der horizontalen Richtung die einwirkenden Lichtintensitäten $^1/_{256}$ bis 1 eingetragen, in der verticalen Richtung sind die Antheile an weissem Licht verzeichnet, welche die Copie reflectirt. Die eingezeichneten Curven repräsentiren die Grösse der Schwärzung für die jeweilig einwirkende Lichtintensität (Abney und Clark, Platinotypie. 1895. S. 153).

X. Fertigstellen der Platinbilder.

Die Platinbilder werden nach dem Trocknen in der üblichen Weise auf Carton geklebt oder nach Art der Kupferdrucke adjustirt, d. h. auf Kupferdruckpapier oder dünnem Carton nach dem Auflegen dünner Zinkbleche (in der Kupferdruckpresse) eingepresst. Unterlage von gelblichem Chinapapier ist mitunter von gutem Effect, ebenso die Verwendung von Carton mit lithographirtem Unterdruck etc.

Das Platinbild eignet sich ganz besonders für die Retouche, da es ebenso wie Zeichenpapier Farbe, Graphit und Kreide annimmt und mit Radirgummi und Schabfeder behandelt werden kann. Auch für das Uebermalen mit Aquarellfarben bietet das Platinbild eine gute Grundlage; helle Farbentöne können jedoch nur mittels Gouache hergestellt werden.

Die Brillanz (Tiefe der Schwärze) gewinnt durch Abreiben mit Cerat (Glanzwachs, wie bei Albuminbildern), welches man hier und da für Platinbilder verwendet. Bei grösseren Bildern (namentlich mit grobem Papierkorn) kann Lackiren derselben mit alcoholischem Negativlack von gutem Effecte sein, auch partielles Bestreichen der tiefsten Schwärzen, um diese kräftiger und klarer zu machen. Mitunter leistet auch das Nachleimen der Platinbilder (Untertauchen in alaunhaltige Leimlösung[1]) gute Dienste, wodurch die Bilder an Brillanz gewinnen und in gewissen Fällen die Retouche erleichtert wird.

XI. Platinotypie auf Leinen, Holz u. s. w. — Vergrösserungen mittels Platinotypie. — Diapositive.

Platinbilder auf Leinwand, Seide, Holz u. s. w. werden ganz analog den Papierbildern hergestellt[2]). Vergrösserungen auf Platinpapier lassen sich direct nach den Negativen mittels elektrischen Lichtes von 1000—2000 Kerzen Helligkeit oder mehr herstellen (mit kräftigen Condensator-Linsen oder auch in Solar-Camera). Die Belichtungszeiten sind nicht unmässig lang (Abney u. Clark, Platinotypie. 1895. S. 142).

Diapositive auf ganz dünnem Papier geben gute Fensterbilder. Man klebt die halbfeuchten Copien auf Holzrähmchen; nach dem Trocknen spannen sie sich glatt; man kann die Schicht mittels Paraffin transparent machen[3]).

---

1) Lenhard (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1891. S. 525).

2) Pizzighelli und Hübl (a. a. O.). — Fischer (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 448); grosse Platinbilder auf Leinwand werden mittels des Schwammes entwickelt.

3) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 524.

DREIUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS CYANOTYPIE. (WEISSE LINIEN AUF BLAUEM GRUNDE.)

Die Cyanotypie, auch „photographischer Blaudruck", „Turnball-Blaudruck" oder „Ferro-prussiat-Process" genannt, liefert nach Zeichnungen negative blaue Copien, d. i. Copien mit weissen Linien auf blauem Grunde. (Ueber die Geschichte dieses Processes s. S. 201.)

Die grosse Einfachheit dieses Copierprocesses verursacht seine grosse Verbreitung beim Copiren von Plänen, Zeichnungen u. s. w., welche auf transparentes Papier gezeichnet und im Copirrahmen (durch die Papierschicht hindurch) auf dem empfindlichen Papiere copirt werden (sog. Lichtpausen); das empfindliche Papier hält sich gut und lässt sich leicht im Vorrath und für den Handel herstellen. Auch zu Copien von Strich- oder Halbtonbildern auf Carton (für Ansichtspostkarten u. s. w.), sowie auf Leinen, Seide u. s. w. lässt dieser Process sich verwenden.

I. Darstellung des Cyanotyppapieres.

Man mischt eine Lösung von rothem Blutlaugensalz mit Ammoniumferricitrat, Ferrioxalat, -tartrat oder anderen lichtempfindlichen Ferrisalzen.

A. Cyanotyppapier von mittlerer Empfindlichkeit mit braunem Ammoniumferricitrat.

Das braune Ammoniumferricitrat (citronensaures Eisenoxydammoniak[1]) gemischt mit rothem Blutlaugensalz ist das seit ca. 50 Jahren gebräuchlichste Gemisch der lichtempfindlichen Lösung. Man mischt

1) Ueber die chemische Zusammensetzung des citronensauren Eisenoxydammoniaks s. Seite 195.

eine Lösung von 15 g braunem Ammoniumferricitrat in 60 ccm Wasser mit einer Lösung von 8 g rothem Blutlaugensalz[1]) in 40 ccm Wasser und bestreicht damit Papier. Zusatz von etwas Oxalsäure[2]) wurde empfohlen. Beimengung von Ferrioxalat oder seinen Doppelsalzen[3]) steigert die Lichtempfindlichkeit des obigen Cyanotyppapieres, leider auf Kosten der Haltbarkeit.

Es ist empfehlenswerth, jeden Bestandtheil für sich in Wasser zu lösen, filtriren und dann erst (zu gleichen Theilen) zu mischen. Diese Mischung muss im Dunkeln aufbewahrt werden und hält sich wochenlang. — Das Cyanotypverfahren ist leicht und mit sicherem Erfolge auszuführen, wenn man reine Präparate benutzt. Das rothe Blutlaugensalz ist oft oberflächlich zersetzt (Entstehung von Ferrocyankalium) und gibt dann eine grünlichblaue (statt gelbbraune) Lösung; man spült in diesem Falle die Krystalle gut mit Wasser ab. Auch das im Handel befindliche citronensaure Eisenoxydammoniak enthält häufig Eisenoxydulsalz und gibt dann eine stark grünblau gefärbte Lösung, welche die Reinheit der Weissen in den Lichtpausen schädigt.

Man kann statt des Ammoniumferricitrates auch Mischungen von Ammoniumcitrat und Eisenchlorid benutzen, wobei sich Ferricitrat (beziehungsweise mit überschüssigem Ammoniumcitrat dessen Doppelsalz) bildet.

B. Rapid-Cyanotyppapier mit grünem Ammoniumferricitrat.

Benutzt man im Cyanotypverfahren statt des braunen (basischen) Ammoniumferrocitrates das im Handel vorkommende, etwas anders zusammengesetzte (saure) grüne Ammoniumferricitrat (von der chemischen Fabrik J. Merk in Darmstadt erzeugt[4]), so erhält man bedeutend (beiläufig 8 mal) grössere Empfindlichkeit, jedoch muss das Mischungsverhältniss ein anderes sein (E. Valenta): Man löst 12,5 g grünes Ammoniumferricitrat in 30 ccm Wasser und mischt es mit einer Lösung

1) Das Verhältnis des Ammoniumferricitrates zum rothen Blutlaugensalz in diesem Recepte braucht nicht strenge eingehalten zu werden, jedoch begünstigt Ueberschuss des ersteren in der Regel die Entstehung eines feurigeren Blau in der Cyanotypie.

2) Z. B.: $^1/_2$ bis $^3/_4$ Proc. Oxalsäure zur fertigen Cyanotyp-Mischung (Eder's Jahrbuch 1894. S. 442); dadurch tritt das Bild beim Copiren deutlicher hervor.

3) Z. B.: 8 Thl. rothes Blutlaugensalz, 10 Thl. braunes Ammoniumferricitrat, 2 Thl. Natrium- oder Ammoniumferrioxalat und 60 Thl. Wasser. — Man nimmt wohl auch gleiche Theile vom Citrat und Oxalat-Doppelsalz.

4) Dieses grüne Ammoniumferricitrat kann als ein Gemenge von neutralem Ammoniumferricitrat mit saurem Ammoniumferricitrat und Ferricitrat aufgefasst werden (s. S. 195).

von 4,5 g rothem Blutlaugensalz in 30 ccm Wasser. Die Behandlung der damit präparirten Papiere ist dieselbe, wie im vorigen Falle.

C. Cyanotyppapier mit oxalsauren Salzen.

Ferrioxalat, das Ammonium- oder Natriumferrioxalat lassen sich mit rothem Blutlaugensalz ganz analog wie die citronensauren Salze mischen und geben gute Cyanotyppapiere, welche aber etwas weniger lang haltbar als die sub A beschriebenen Papiere sind. Es existiren verschiedene derartige Vorschriften[1]), wovon dem Verfasser am besten die folgende entsprach: 10 g Ammoniumferrioxalat gelöst in 40 ccm Wasser gemischt mit einer Lösung von 10 g rothem Blutlaugensalz in 40 ccm Wasser. Es ist gut, die Lösungen einzeln zu filtriren und dann zu mischen.

D. Cyanotyppapier mit weinsaurem Eisenoxyd (Ferritartrat).

Ein Gemisch von weinsaurem Eisenoxyd (Ferritartrat) mit rothem Blutlaugensalz ist auf Papier merklich empfindlicher als das braune citronensaure Salz. Es wurde von Fisch eine derartige gute Vorschrift publicirt[2]), jedoch ist sein Tartratpapier nicht genügend haltbar.

Wahl des Rohpapieres und Präparation desselben mit der lichtempfindlichen Cyanotyplösung.

Das zur Herstellung von Cyanotyppapier verwendete Papier soll genügend rein sein (Rives- und Steinbachpapier sind gut aber theuer; viele andere Papiere sind auch gut geeignet). Man muss Reinheit und correcte Leimung wenigstens in dem Sinne verlangen, dass die unbelichtete Eisensalz-Mischung aus den Weissen des Papieres sich ganz auswaschen lässt. Zur Probe auf die Tauglichkeit eines Papieres für Cyanotypie bestreicht man ein Stück desselben mit einer der sub A, B oder C angegebenen lichtempfindlichen Eisensalzgemische in der Dunkelkammer, lässt trocknen und wäscht dann (ohne zu belichten) mit Wasser aus; geeignetes Papier muss hierbei rein weiss werden, schlechtes (unreines) Papier bleibt mehr oder weniger bräunlichgelb tingirt; letzteres ist für Zwecke der Cyanotypie zu verwerfen. — Even-

---

1) Schnauss (Phot. Archiv 1863. S. 299); Carey Lea (Phot. Archiv 1864. S. 41 und 237); H. Schwarz (Dingler's Polytechn. Journal Bd. 218. S. 61); Lagrange (Phot. Wochenblatt 1887. S. 418).

2) Fisch mischt: A) 95 g Weinsäure, 375 ccm Wasser, 80 ccm flüssiges Eisenchlorid von 45 Grad Bé. und 175 ccm Ammoniakflüssigkeit (jedenfalls nur bis zur Neutralisirung der Weinsäure. Anm. d. Verf.), B) 80 g Ferridcyankalium und 370 ccm Wasser. Beide Lösungen werden gemischt. (Fisch, La Photocopie. 1886. S. 28.)

tuell sind auch gelatinirte oder albuminirte Papiere verwendbar (Eder's Jahrbuch 1891. S. 526).

Man trägt die lichtempfindliche Lösung mittels eines breiten Borstenpinsels auf das (mit Heftnägeln auf ein Brett gespannte) gute Zeichenpapier oder photographische Papier auf und egalisirt mittels eines Vertreibpinsels (s. S. 222). Selbstverständlich kann das Präpariren der Cyanotyppapiere auch durch Schwimmen (2 Minuten) auf der lichtempfindlichen Lösung erfolgen, welche in diesem Falle mit Wasser (z. B. um die Hälfte) verdünnt werden kann.

Das frische Papier hat eine grünlichgelbe Farbe; es hält sich ziemlich lange, wenn es vor Licht und Feuchtigkeit (in Blechbüchsen, s. Platinotypie) gut geschützt wird.

Seit einer Reihe von Jahren ist sowohl das fertige Cyanotyppapier als auch die zu dessen Präparation dienende lichtempfindliche Flüssigkeit ein Handelsproduct geworden. Die von dem Verfasser untersuchten deutschen und französischen Handelssorten waren mittels citronensaurem Eisenoxydammoniak und Ferridcyankalium hergestellt.

Copiren des Cyanotyppapieres.

Zum Copiren mittels des Lichtpausprocesses können Zeichnungen mit undurchsichtiger schwarzer Tusche, oder Tusche mit etwas Gummiguttae vermischt benutzt werden; am besten eignet sich transparentes Papier (Pauspapier). Selbstverständlich decken blaue Striche in einer Zeichnung sehr wenig, rothe dagegen wirken wie schwarze. Legt man die Zeichnung unmittelbar auf die empfindliche Schicht, so entsteht eine Pause, bei welcher das Rechts und Links des Originales vertauscht ist. Wünscht man eine richtige Pause, so muss die Zeichnung mit der Rückseite des Papieres auf die empfindliche Schicht gelegt werden; ist das Papier des Originales dünn, so entstehen genügend scharfe Striche in der Pause.

Das Original aus Cyanotyppapier wird in einem Copirrahmen zusammengepresst, dem Lichte (womöglich dem Sonnenlichte) ausgesetzt und von Zeit zu Zeit das Fortschreiten der Lichtwirkung controlirt.

Sobald die Copie mit schmutziggelben Linien auf dunklem Grunde sichtbar ist, unterbricht man die Lichtwirkung; es empfiehlt sich, die Copien recht kräftig zu copiren, weil sie beim Waschen viel heller werden.

Fixiren und Schönen von Cyanotypien. Abschwächen und Corrigiren.

Die kräftig copirten Blaudrucke wäscht man in Tassen mit reinem Wasser, bis sich dieses nicht mehr färbt. Die Linien der Lichtpausen

sollen rein weiss auf blauem Grunde erscheinen. Bei sehr altem Cyanotyppapier wird der Grund tonig (bläulich); sehr langes Wässern führt in der Regel allmähliche Aufhellung herbei.[1])

Die Farbe der Cyanotypien ist blau (Bildung von Turnbull's Blau), in der Regel mit einem Stich ins Grünliche. Der blaue Grund wird etwas intensiver und dunkler blau, wenn man die Bilder nach dem Waschen kurze Zeit in verdünnte Salzsäure (1 : 20) oder Salpetersäure oder schwaches Chlorwasser taucht; schliesslich wird natürlich nochmals gewaschen. Dieser Vorgang (sog. „Schönen der Cyanotypien") ist der allgemein gebräuchliche, wenn er auch nicht unumgänglich nothwendig ist.

Statt den sauren Schönungsbädern schlug Himly[2]) Metallsalzlösungen zur Erzielung eines feurigen dunklen Blau vor, z. B. ganz verdünnte (eventuell auch angesäuerte) Lösungen von Ferrisulfat, -nitrat, -chlorid oder deren Gemische (ungefähr 3 g pro 1 Liter Wasser), in welchen die früher mit Wasser gewaschenen Blaudrucke gebadet werden. Diese Anwendung von Ferrilösungen hat aber geringen Effect. Schönen mit Zinnsalz oder Antimonchlorid bewirkt Entstehen eines feurigen Blau, auch Bleiacetat (Bleizucker oder Bleiessig) wurde vorgeschlagen[3]), es macht die Nuance mehr violett. Badet man Blaudrucke in einem Gemische von Boraxlösung und Catechu[4]), so wird nach 5—10 Min. langer Einwirkung die Farbe purpur- bis grünlichschwarz, indem wahrscheinlich die schwach alkalische Catechulösung zufolge ihres Gehaltes an Gerbstoff und gerbstoffähnlichen Substanzen dunkel gefärbte Eisenverbindungen gibt. Diese Methode scheint aber nicht besonders günstig zu wirken.

Abschwächen kann man dunkle Blaudrucke mit ätzenden Alkalien oder Alkalicarbonaten (s. o.). Falsche Stellen werden mit schwacher Aetzkali- oder Sodalösung ganz weggeätzt, wobei durch Zersetzung von Berlinerblau und Ausscheidung von Eisenhydroxyd die dunkelblaue

---

1) Rascher wirkt Baden der Cyanotypien in ganz schwach ammoniakalischem oder ätznatronhaltigem Wasser, worin die Linien weiss, aber der blaue Ton unansehnlich werden; Waschen mit Wasser, verdünnter Salzsäure und nochmaliges Waschen mit Wasser stellt die blaue Farbe wieder her.

2) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 156.

3) Foreway (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893).

4) Nach Phot. News 1898 S. 575, wo diese Methode empfohlen wurde, löst man 8 Thl. Borax in 110 Thl. Wasser, macht durch Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure schwach sauer (bis blaues Lakmuspapier eben geröthet wird) und fügt dann vorsichtig verdünntes Ammoniak zu bis die alkalische Reaction beginnt wiederzukehren (rothes Lakmuspapier schwach gebläut wird), dann fügt man 1 Thl. Catechu zu.

Farbe einer blassgelben Platz macht[1]) oder man benutzt eine 5procentige Lösung von oxalsaurem Kali[2]) und schliessliches Waschen, weil dieses das Turnbull-Blau löst und das Papier völlig weiss hinterlässt.

Haltbarkeit der Cyanotypien.

Die Cyanotypien sind an mässig hellen Orten jahrelang haltbar, obschon sie allmählich an Lebhaftigkeit der blauen Farbe verlieren. Im Sonnenlichte erfolgt das Verblassen rascher, aber völliges Verschwinden tritt auch nach langer Zeit nicht ein. Trotzdem ist das Cyanotypverfahren für Reproductionen von Plänen etc., welche in Archiven aufbewahrt werden sollen, nicht gerne gesehen; für den gewöhnlichen Geschäftsverkehr in Maschinenfabriken, Baukanzleien u. s. w. leistet das Verfahren aber ausserordentlich gute Dienste und ist wegen seiner Einfachheit mit Recht sehr beliebt, trotzdem die Pausen negative sind.

II. Ueberführung der Cyanotypien in schwarze Bilder.

1. Die Umwandlung der Cyanotypbilder in schwarze Tintenbilder kann nach A. Fisch[3]) geschehen, wenn man die Blaudrucke zuerst durch eine Lösung von 4 Thl. Aetzkali (oder Ammoniak oder Soda) in 100 Thl. Wasser taucht, wobei die Farbe des Bildes blass gelbbraun wird (Ausscheidung von Eisenoxydhydrat); dann wäscht man und taucht es in eine Lösung von 4 Thl. Gallussäure (oder Tannin) in 100 Thl. Wasser, worin das Bild schwarz wird; schliesslich bringt man sie in Wasser, welches mit Salzsäure schwach angesäuert ist, spült mit reinem Wasser ab und trocknet.

Man kann die Lichtpause brillanter machen, wenn man sie schliesslich in eine Lösung von 1 Thl. Gummi arabicum, 3 Thl. Alaun und 100 Thl. Wasser taucht und trocknet; sie bekommen dann einen schwachen Glanz.[4])

[Die Resultate dieses Verfahrens sind nicht besonders gut. Eder.]

2. Die Umwandlung der Cyanotypbilder in schwarze Silberbilder gelingt nach einer von W. Lagrange[5]) angegebenen

---

1) Man schlug vor, Blaudrucke mit Tusche zu überzeichnen und dann mit Alkalien den blauen Grund wegzubeizen (Batteux, Eder's Jahrbuch 1893. S. 485).

2) Oder das von Fisch empfohlene Gemisch von 100 Thl. Oxalsäure, 125 Thl. Aetzkali und 1000 Thl. Wasser.

3) Fisch, La Photocopie. 1886. S. 33. (Paris, Michelet.) Diese Vorschrift wurde später sehr oft ohne Angabe der ursprünglichen Quelle nachgedruckt.

4) Fisch, La Photocopie. Paris 1886. (Michelet.) S. 35.

5) Photogr. Wochenbl. 1887. S. 419. — Die Lagrange'sche Methode wurde später öfters unter Verschweigung der Originalquelle in Fachjournalen nachgedruckt (z. B.: Phot. Corresp. 1897. S. 506 und Phot. News. 1897. S. 206).

Methode. Man lässt den Blaudruck auf einer schwachen (1—2 proc.) Silbernitratlösung schwimmen. Es verschwindet das Bild fast gänzlich, indem das Berlinerblau in eine blassgelbe Verbindung von Ferricyansilber nebst basisch salpetersaurem Eisenoxyd übergeführt wird. Man wäscht dann sehr gut mit Wasser, und reducirt nun die Silberverbindung mit dem bekannten Eisenoxalat-Entwickler (wie man ihn zum Entwickeln von Bromsilbergelatine-Emulsion benutzt) zu Metall, wodurch ein hübsches schwarzes Bild entsteht. Dies wird erleichtert, wenn man das Bild zuvor am Tageslichte mit Ammoniak räuchert. Diese Methode liefert brauchbare schwarze Bilder, welche jedoch für die Praxis kaum irgendwelche Vortheile darbietet.

3. Ueber Tingirung von Cyanotypien mittels Farbstoffbädern s. S. 242 und S. 246.

III. Herstellung von Lichtpausen in besonders grossem Formate.

Zur Herstellung von Lichtpausen in grossem Bogenformate dienen entweder gewöhnliche Copirrahmen (vergl. dieses „Handbuch“, Er-

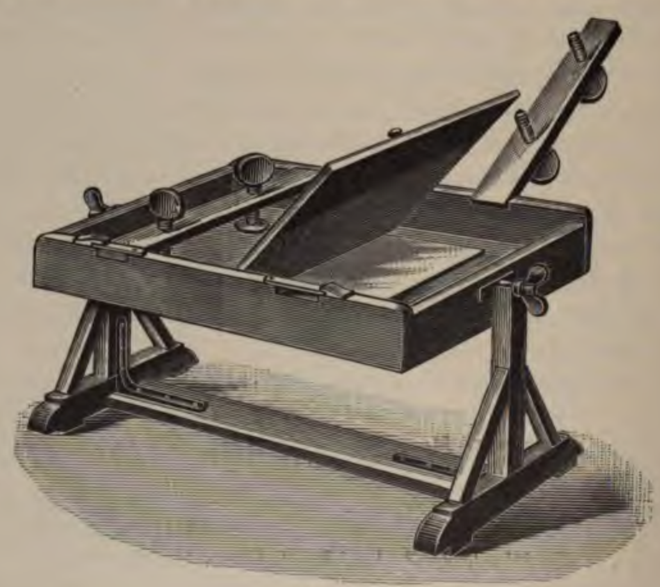


Fig. 77.

gänzungsheft „Atelier und Laboratorium“, S. 145) oder eine drehbare Zusammenstellung der grossen Copirrahmen auf starken Gestellen, so dass man den Rahmen bequem beschicken kann, wenn die Rückseite nach abwärts gewendet ist (Fig. 77).

Ueber Apparate zur Herstellung von Lichtpausen aus Tafelwerken gab **Marktanner-Turneretscher** eine bemerkenswerthe Beschreibung (Phot. Corresp. 1897. S. 332).

Zum Präpariren grosser Bogen oder von Rollenpapieren verwendet man besser eine Maschine; wir lassen hier die Beschreibung einer solchen von **Bertsch** erfundenen Vorrichtung (Deutsches Reichspatent Nr. 18 535) folgen:

Sie besteht in ihren Haupttheilen aus einem System von Walzen *A B C D E* und *H*. Das zu präparirende Papier ist auf die Walze *A* aufgerollt und gelangt von dieser über den Führungsbogen *F* zwischen die Walzen *B* und *D*. Letztere ist mit Filz umhüllt und dreht sich in

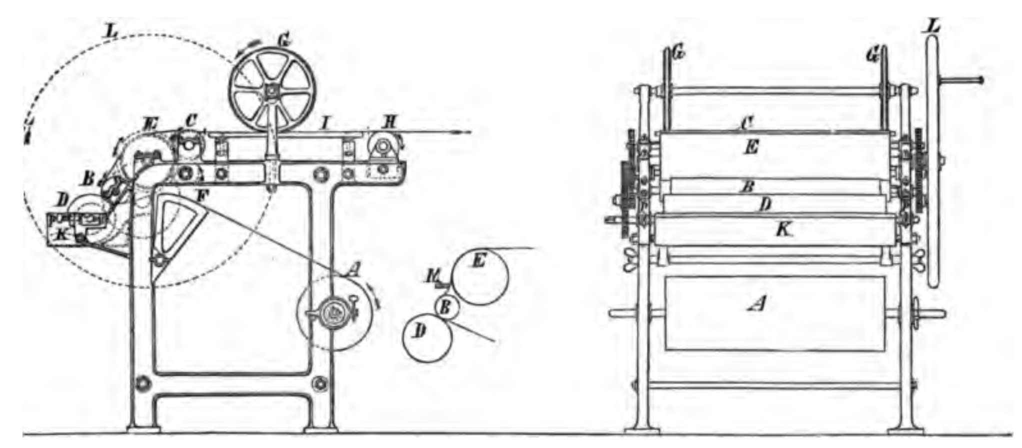


Fig. 78. Maschine zum Präpariren von Lichtpauspapier.

einem mit Guttapercha ausgefütterten Behälter *K*, welcher die lichtempfindliche Flüssigkeit enthält. Die Schrauben *p* reguliren den Abstand der beiden zuletzt genannten Walzen. Von *B* gelangt das Papier über *E* und *H* auf den Tisch *J*. Ueber die Platte desselben bewegt sich um die Wellen *C* und *H* ein endloses Tuch *tt*, durch welches das Papier weiter transportirt wird. Die Bewegung des Tuches geschieht durch die Rolle *C*, welche von *E* aus getrieben wird. Die Räder *G*, von denen jedes mit einem Gummikranz versehen ist, drücken auf das auf dem Tuch *t* liegende benetzte Papier, und wird solches auf diese Weise vorgeschoben. Die Walzen, welche durch Zahnräder mit einander verbunden sind, werden durch das auf derselben Welle wie die Rolle *E* befindliche, mit einer Kurbel versehene Schwungrad *L* in Bewegung gesetzt, und trägt die mit Filzumhüllung versehene Walze *D* die lichtempfindliche Flüssigkeit auf das Papier auf. Von dem Tisch *J* passirt das Papier weiter über Rollen und wird schliesslich auf Latten getrocknet.

Das Uebersetzungsverhältniss ist so gewählt, dass *D* sehr rasch, bedeutend schneller und entgegengesetzt wie *B* rotirt. Fig. 78 zeigt die Seiten- und Vorderansicht der Maschine und eine Modification in der Weise, dass zwischen *B* und *E* ein Glaslineal *M* angebracht ist, welches, gegen das Papier drückend, das Zuviel der mitgenommenen Flüssigkeit zurückhält.

Auf eine andere Maschine zum Auftragen von Flüssigkeiten auf Papier nahm Colas in Neuilly (Frankreich) ein deutsches Patent, Nr. 12 607, vom 29. Juli 1880 ab (Phot. Archiv. 1881. S. 58), und A. Bertsch nahm auf eine Verbesserung dieses Apparates gleichfalls ein Patent vom 3. August 1881 ab (Phot. Archiv. 1882. S. 168).

Für das Copiren grosser Blätter hat man Copirrahmen construirt, bei welchen mit Luft gefüllte Kautschukkissen das innige Anpressen der Vorlage an das Lichtpauspapier vermitteln (z. B. Street's Copirrahmen, Deutsches Reichspatent Nr. 20182).

IV. Cyanotypien auf Leinwand, Seide u. s. w.

Die Cyanotyp-Flüssigkeit kann auf Leinwand, Seide u. s. w. gestrichen, getrocknet und zum Copiren gebraucht werden. Mitunter wird hierfür Vorpräparation der Zeuge mit Gelatinelösung (1 : 100) empfohlen (Eintauchen) (Tranchant[1]). Die trockenen Zeuge werden auf Glasplatten gelegt und die Sensibilisirungslösung mittels eines Pinsels vertheilt.

V. Umwandlung von Cyanotypien auf Stoffen in Eisenhydroxyd-Bilder und deren Tingirung durch Farbstoffbäder.

Behandelt man eine Cyanotypie auf Leinwand u. s. w. mit sehr verdünnter Aetznatronlauge ($2^1/_2$ ccm Natronlauge vom spec. Gew. 1,35 auf ein Liter Wasser), so verschwindet die blaue Farbe (Turnbull's Blau) und geht in Eisenhydroxyd über. Das letztere wirkt als Beize für gelöste Farbstoffe, welche an das Eisenoxyd anfallen und verschiedenartige Färbungen bewirken. Nach einem Verfahren von Stewart F. Carter (Brit. Journ. Phot. Juli 1898. Phot. Chronik. 1898. S. 309. Phot. Mitth. Bd. 35. S. 166) wäscht man die mit Aetznatron behandelte und dadurch unter Bildung von Eisenhydroxyd gelblich gewordene Cyanotypie mit heissem Wasser, taucht während 3 Min. in eine Lösung von Natriumphosphat ein (Bildung von etwas Eisenphosphat), wodurch die Brillanz der schliesslich erhaltenen Bilder gesteigert werden soll, wäscht dann kurze Zeit abwechselnd in kaltem und heissem Wasser und taucht

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1897. S. 439.

in eine 88 Grad C. warme Lösung von 5 ccm flüssigem Leim in 1 Liter Wasser während 2—3 Min., worauf man 3—5 g Resorcingrün zufügt und die Temperatur des Bades langsam auf 100 Grad C. steigert. Die Färbung geht schnell von statten. Man wäscht in siedendem Wasser, dann in einem neutralen Seifenbade von 88 Grad C., worin sich die Weissen klären, worauf in heissem und schliesslich kaltem Wasser gewaschen, die Copie getrocknet und geplättet wird. Statt des Resorcingrün kann man andere Farben verwenden, z. B. Gallocyanin (violette und blaue Färbung), Alizarin (Purpur), Alizarinbraun (Sepia-Töne).

Dieses Verfahren hat mit dem Primulinprocess, Diazotypverfahren u. s. w. (s. dieses Capitel), welche gleichfalls gefärbte Copien auf Zeugen liefern, vom chemischen Standpunkte aus nichts gemein.

VIERUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES PELLET'SCHEN GUMMI-EISEN-VERFAHRENS. (BLAUE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die Grundlagen des Pellet'schen positiven Lichtpausprocesses wurden bereits von Herschel (1842) angegeben (s. S. 201); er erwähnt, dass Lichtbilder auf Ferricitratpapier sich mit gelbem Blutlaugensalz so entwickeln lassen, dass blaue Linien (Berlinerblau) auf weissem Grunde entstehen (während rothes Blutlaugensalz den entgegengesetzten Effect macht, s. S. 202); das Herschel'sche Verfahren war unvollkommen, weil niemals ein rein weisser Grund erhalten wurde und auch Baudesson und Houzeau, welche 1863 einen ganz ähnlichen Copirprocess beschrieben[1]), kamen über diesen Fehler nicht hinweg.

Pellet vervollkommnete im Jahre 1877 diesen positiven Blaudruckprocess in bemerkenswerther Weise, indem er (nach der englischen Patentbeschreibung[2]) vom 6. December 1877, Nr. 4632) einer „Mischung von Eisenchlorid und Oxalsäure, Weinsäure oder Citronensäure oder einem citronensauren Salz" noch Gummi oder eine schleimige Substanz beimischte und dadurch das sogenannte „Gummi-Eisen-Verfahren" angab (s. S. 203). Er erwähnte ferner, dass eine Lösung von Ferrocyankalium als Entwickler für die Lichtpause diene und schliesslich mit verdünnten Säuren gewaschen werde; zur Beseitigung falscher blauer Linien wurde Kleesalz empfohlen und in der Patent-Specification fünf typische Lösungen angegeben. — Pellet stellte in der photographischen Abtheilung der im Jahre 1879 im Palais de l'Industrie in Paris abgehaltenen Ausstellung schöne Lichtpausen mit dunkelblauen Linien auf rein weissem Grunde aus[3]). Collache suchte mit dem 29. Januar 1880 um ein französisches Patent, worin als lichtempfindliche Mischung

1) Nach A. Fisch, La Photocopie. 1886. S. 12.

2) Abridgement of Specific. of Patent. IIIa, 1877—1883. S. 17.

3) Phot. Archiv. 1880. S. 40.

Gummi, Citronensäure und Eisenchlorid benutzt wurden[1]), und Ad. Joltrain[2]) mit dem 24. März 1880 gleichfalls um ein französisches Privilegium und kurz darauf um ein englisches Patent[3]) auf ein Gummi-Eisenverfahren mittels Gummi, Eisenchlorid, Ferrisulfat und Weinsäure nach (s. S. 251), welches Patent aber durch Pellet angegriffen wurde, indem es dem Wesen nach mit seinem bereits früher ausgeführten Verfahren identisch sei und wurde in erster Instanz vom „Tribunal civil de la Seine" in der That annullirt[4]).

Genau beschrieben wurde das Gummi-Eisenverfahren zuerst von Pizzighelli[5]) in Wien im Jahre 1881, welche Beschreibung das Pellet'sche Originalverfahren sehr nahe zu treffen scheint; später folgten mehrfach andere Publikationen über diesen Gegenstand[6]). — Das Pellet'sche positive Lichtpausverfahren wird von mehreren Lichtpausanstalten in Wien, Berlin u. s. w. praktisch ausgeübt und erfreute sich grösster Beliebtheit, bis die Negrographie und die Tintenbilder in neuerer Zeit demselben starke Concurrenz machten.

Das Wesen des Gummi-Eisenverfahrens besteht darin, dass Papier mit einem Gemisch von Gummi arabicum und einem lichtempfindlichen Eisenoxydsalze überzogen wird; in der Schicht entsteht durch Lichtwirkung ein Eisenoxydulsalz und zugleich wird die Gummischicht am Lichte unlöslich, wie zuerst Collache[7]) und dann (1881) Pizzighelli (a. a. O.) angaben; behandelt man dann die Schicht mit gelbem Blutlaugensalz, so färben sich bloss die nicht belichteten (also eisenoxydhaltigen) Stellen unter Bildung von Berlinerblau, während die belichteten (eisenoxydulhaltigen) Stellen nur oberflächlich einen weissen Niederschlag annehmen, und diese Stellen in Folge ihrer Unlöslichkeit vor dem Eindringen der Blutlaugensalzlösung geschützt werden. Schliesslich wird die Gummischicht mit verdünnten Säuren entfernt und es bleibt bloss das Bild von Berlinerblau am Papier haften.

Das „Gummi-Eisenpapier" ist sehr lichtempfindlich; wenn es auch weniger einfach zu behandeln ist als das gewöhnliche Cyanotypverfahren (s. S. 238), so ist es doch weder schwierig noch langwierig und man

1) Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100. Phot. Corresp. 1881. S. 71.

2) Journ. de l'Industrie Phot. 1881. S. 57.

3) Abridgements of Specificat. Patents. IIIa. 1877—1883. S. 58.

4) Vergl. Poitevin, Traité des impressions photographiques. 1883. S. 159.

5) Phot. Corresp. 1881.

6) Schuberth, Das Lichtpausverfahren. 1883. Liesegang, Die modernen Lichtpausverfahren. 1884. Fisch, La Photocopie. 1886.

7) Phot. Archiv. 1880. S. 129. Journ. de l'Industrie Phot. 1880. S. 100.

kann bei einiger Uebung zahlreiche Lichtpausen in einem Tage herstellen; es hat vor dem gewöhnlichen (negativen) Cyanotypverfahren den Vortheil, dass es positive Lichtpausen, mit blauen Linien auf weissem Grunde liefert.

Ein Nachtheil dagegen ist die geringe Haltbarkeit des sensiblen Papieres, welches deshalb sich nicht als Handelsproduct eignet. Die fertigen Lichtpausen nach dem Gummi-Eisenprocess besitzen aber eine bedeutende Haltbarkeit. Bei einer von dem Verfasser und Dr. Hornig durchgeführten Probe wurde ein solcher Blaudruck durch zwei Jahre zwischen einem Fenster dem Lichte und der wechselnden Temperatur und Feuchtigkeit ausgesetzt, ohne dass die blauen Linien verblasst wären.[1])

Bereitung der lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung.

Eine gute Vorschrift ist die folgende, von G. Pizzighelli angegebene. Es werden die folgenden drei Lösungen in Vorrath bereitet:

1) 20 Thl. Gummi arabicum auf 100 Thl. Wasser.
2) 50 „ braunes Ammoniumferricitrat auf 100 Thl. Wasser.
3) 50 „ Eisenchlorid auf 100 Thl. Wasser.

Diese Lösungen halten sich, in geschlossenen Gefässen aufbewahrt, durch mehrere Wochen unverändert, mit Ausnahme der Gummilösung, welche nach einigen Tagen leicht sauer wird.

Zum Gebrauche werden gemischt: 20 ccm der Lösung von Gummi arabicum, 8 ccm der Lösung von Ammoniumferricitrat und 5 ccm der Eisenchloridlösung und zwar in der Reihenfolge, in welcher sie angeführt erscheinen[2]). Die Mischung ist anfangs dünnflüssig, wird aber bald zähe und nach einigen Stunden trübe, wobei sie ihre Zähigkeit verliert und die Consistenz einer weichen Butter annimmt. In diesem Zustande ist sie am geeignetsten zur Präparation des Papieres und hält sich verschlossen im Dunkeln aufbewahrt, mehrere Tage, ohne von ihrer Brauchbarkeit etwas einzubüssen.

Fritz Haugk in Schneeberg theilte dem Verfasser am 15. Mai 1881 brieflich mit, dass er in Pizzighelli's Vorschrift den Gummigehalt um $^1/_3$ vermehre. Er selbst empfahl an Stelle der Pizzighelli'schen

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1887. S. 323.

2) Kommt die Eisenchloridlösung zuerst mit der Gummilösung in Berührung, so entsteht ein klumpiges Coagulum. Mehr Eisenchlorid im Verhältnisse zum citronensauren Eisenoxydammoniak setzt die Empfindlichkeit etwas herab, gibt jedoch Bilder von dunklerer Farbe; citronensaures Eisenoxydammoniak allein gibt nicht gute Resultate. Bei richtigem Gummigehalt entsteht eine vortheilhafte, hornartige Beschaffenheit der empfindlichen Schicht, welche aber das Gummi-Eisenpapier zu anderen Methoden, speciell zur Chrysotypie und Argentotypie untauglich macht.

die folgende lichtempfindliche Lösung: 30—35 ccm Gummilösung (1:5), 10 ccm oxalsaure Eisenoxydammoniaklösung (6 : 10) und 2—3 ccm Eisenchloridlösung (1:2), worauf man des Papier schwimmen lässt.

Andere Methoden der Bereitung einer lichtempfindlichen Gummi-Eisenlösung für diesen Process rühren von A. Fisch (La Photocopie. 1886. S. 12; 1890. S. 11), Joltrin (Liesegang's „Moderne Lichtpausverfahren.“ 1884. S. 55), Lizzard (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1893. S. 483) und Waterhouse (Eder's Jahrbuch für 1890. S. 339) her. Wir führen hier diejenige des Letzteren an, welche in folgendem besteht: Man stellt zwei Lösungen dar. A) 170 g Gummi arabicum, 650 ccm Wasser; B) 40 g Weinsäure in 150 ccm Wasser. Die Gummilösung wird durch einen Schwamm filtrirt, mit der Weinsäurelösung gemischt und 100—120 g Eisenchloridlösung vom spec. Gew. 1,453 unter Umrühren zugesetzt, 24 Stunden im Finstern stehen gelassen und dann mit Wasser auf das spec. Gew. 1,100 verdünnt. Die Fisch'sche Vorschrift ist dieselbe.

Wahl des Papieres.

Zu diesem Verfahren ist ein gut geleimtes, festes Zeichenpapier unbedingt nothwendig; schlecht geleimtes gibt bei der Entwickelung zu allerlei Flecken Veranlassung. Gut geeignet ist die im Handel vorkommende und mit „Imperial-Zeichenstoff, animalisch geleimt“ bezeichnete Papiergattung, welche sowohl in Bogen als auch in Rollen verkauft wird. Auch stärkere Sorten von Rives-, Steinbachpapier oder von Papier von Schleicher & Schüll, sowie der Neusiedler Papierfabrik (Niederlage in Wien), Leykam-Josefsthal (Wien) u. A. sind verwendbar.

Sensibilisiren des Papieres. Das Papier wird auf ein Reissbrett gelegt und muss an zwei Seiten mit Heftnägeln unverrückbar befestigt werden. Die empfindliche Mischung wird nun mittels eines breiten flachen Borstenpinsels möglichst gleichmässig und rasch und in nicht zu dicker Lage aufgestrichen, was bei der grossen Zähflüssigkeit der Masse einigermassen schwierig ist; sobald man bemerkt, dass der Pinsel etwas an das Papier zu kleben beginnt, wird die Oberfläche mittels eines Vertreibpinsels egalisirt[1]).

Diese Operation kann bei gedämpftem Lichte vorgenommen werden; das bestrichene Papier wird in einem erwärmten dunkeln Raume rasch getrocknet und für den Gebrauch flach gepresst, vor Licht und Feuchtigkeit geschützt aufbewahrt.

Das Copiren nach einem Positiv auf Glas oder auf Pauspapier ist bei dem Erscheinen eines deutlich sichtbaren gelben Bildes auf dunklerem

1) Andere Operateure benützen zum Aufstreichen ein mit Sammt überzogenes Brettchen („Sammtbürste“); hierbei entfällt die Behandlung mit dem Vertreibpinsel.

Grunde als beendet zu betrachten und dauert an der Sonne kaum 5—10 Minuten, im Schatten je nach den Lichtverhältnissen 15 Minuten und darüber.

Entwickelung und Fixirung des Bildes. Das copirte Bild wird auf ein Reissbrett gelegt und die sichtbare Zeichnung mittels eines Haarpinsels (aus Fischotterhaaren) mit der folgenden Entwickelungslösung, nämlich 20 Thl. gelbes Blutlaugensalz auf 100 Thl. Wasser, rasch und ohne stark aufzudrücken, Strich an Strich bestrichen (Pellet, Waterhouse u. A. legten die Copie mit der Bildfläche auf die Blutlaugensalzlösung, ohne die Rückseite damit zu treffen[1]). Das Bild erscheint momentan in dunkelblauer Farbe; sobald alle Details erschienen sind, wird, ohne lange zu zaudern[2]), dasselbe unter einem Wasserstrahle von der Entwickelungslösung gereinigt, wobei (sowie auch bei der Entwickelung) zu vermeiden ist, dass die Rückseite benetzt werde, weil geringe Spuren von gelbem Blutlaugensalze, von der Rückseite in das Papier eingedrungen, schon genügen, um blaue, auch von der Vorderseite sichtbare Flecken zu erzeugen. Nach dem Waschen, welches nicht sehr lange zu dauern braucht, wird das Papier in eine Tasse mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) gelegt[3]), darin wird das Bild, welches beim Waschen etwas verblasst war, wieder dunkler. Die Oberfläche der belichteten Stellen der Gummi-Eisensalzschicht läuft gewöhnlich auch etwas blau an, was aber nichts zu bedeuten hat, da das Papier durch die Gummischicht geschützt ist, welche in der Säure sich förmlich von der Unterlage abschuppt, ein blaues Bild auf dem rein weissen Papiere zurücklassend. (Man kann durch Reiben mit einem Pinsel nachhelfen.) Das Bild wird nun in mehrfach gewechseltem Wasser gewaschen und dann zum Trocknen aufgehängt.

Blaue Punkte oder Flecken können mit den auf S. 243 angegebenen Mitteln beseitigt werden.

---

1) Ursprünglich wurde das Papier sogar unter die Entwicklungslösung getaucht; erst später erkannte Pellet den Nutzen des Schwimmenlassens, um das Benetzen auf der Rückseite zu vermeiden. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 47 u. 288.)

2) Bei längerer Entwickelung findet ein Verschwimmen naheliegender Linien statt.

3) Es kann die Salzsäure auch durch Schwefelsäure ersetzt werden. Dieser Weg wurde früher von Pellet empfohlen, um die Entwickelung der Salzsäuredämpfe zu vermindern. (Bull. Soc. franç. 1880. S. 284.)

FÜNFUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS SILBERCOPIRVERFAHRENS, SOWIE MITTELS EISEN-SILBERPAPIEREN. (WEISSE LINIEN AUF BRAUNSCHWARZEM GRUNDE.)

Die gewöhnlichen Silberpapiere sind selbstverständlich zu Lichtpausen nach Zeichnungen auf dünnem Papier geeignet, z. B. die Chlorsilberpapiere (Dauerpapiere) u. s. w., wie sie im 12. Hefte dieses „Handbuchs“ beschrieben wurden. Nach Silbercopien auf dünnem Papier können negative Lichtpausen durch neuerliches Copiren in positive umgewandelt werden. Diese Methoden finden jedoch in der Industrie wenig Anwendung. Dagegen kamen in den letzten Jahren Schnell-Copirpapiere für Zwecke der Lichtpauserei in den Handel, welche mit Gemischen von Ferrisalzen und Silberverbindungen sensibilisirt waren, und die wir im Folgenden näher beschreiben wollen.

Eisen-Silber-Lichtpauspapier.

Mischt man Ferricitrat oder ähnliche lichtempfindliche Ferrisalze mit Silbernitrat (nach dem Princip der Argentotypie oder Kallitypie, s. S. 204), so erhält man bei geeigneten Mischungsverhältnissen Lichtpauspapier, welches 4 bis 5 mal lichtempfindlicher als gewöhnliches Cyanotyppapier (s. S. 238) ist. Im Lichte wird das Ferrisalz reducirt und schlägt metallisches Silber nieder. Arndt & Troost in Frankfurt a. M. bringen seit 1894 ein auf diesen Grundlagen beruhendes braun copirendes Lichtpauspapier unter dem Namen „Sepia-Blitz-Lichtpauspapier“ in den Handel und erhielten darauf ein Patent (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1896. S. 525; 1897. S. 551; 1898. S. 450). In der Patentschrift wird ein Gemisch von Ammoniumferricitrat, Silbernitrat, Weinsäure und Gelatine als gut geeignet angegeben, wie wir bereits weiter oben (S. 205) genauer beschrieben haben. Die vom Lichte getroffenen Stellen werden dunkel gelblich und beim Waschen mit Wasser tiefbraun und sind hiermit genügend fixirt. Darauffolgendes

Behandeln mit Fixirnatronlösung (1 : 50) verbessert den Farbenton. Wahrscheinlich findet theils directe Bräunung des Eisensalzes im Lichte, insbesondere aber secundäre Reduction des Silbersalzes zu Metall statt; jedenfalls ist im fertigen Bilde metallisches Silber der Hauptbestandtheil der Bildsubstanz.

Genauere Untersuchungen über diese Methode rühren von Dr. B. Larus her (Phot. Wochenbl. 1898. S. 305). Nach seiner von uns erprobten Vorschrift stellt man folgende Lösungen her:

A) 35 g grünes Ammoniumferricitrat, 4 g Weinsäure und 200 ccm Wasser.

B) 6 g Gelatine gelöst in 100 ccm Wasser.

C) 10 g Silbernitrat in 100 ccm Wasser.

Die Präparate sollen frei von Chloriden sein. Man mischt A und B bei ca. 35—40 Grad C. und fügt allmählich unter Umrühren die Silberlösung C hinzu. Die Lösung wird während der Verwendung lauwarm gehalten und auf Papier (oder Postkarten u. s. w.) aufgetragen und getrocknet. Während des Copirens wird die Farbe bräunlich, jedoch ist die Intensität des erscheinenden Bildes in hohem Grade abhängig vom Feuchtigkeitsgehalte der empfindlichen Schicht. Durch Eintauchen in reines Wasser wird die Copie deutlich sichtbar; man fixirt durch Waschen mit Wasser und behandelt in Fixirnatronlösung (1 : 50), worin die Farbe schön dunkelbraun wird.

Die Lichtpausen geben weisse Linien auf braunem Grunde; stellt man sie auf dünnem Papier her, so kann man durch nochmaliges Copiren dieser negativen Bilder positive Lichtpausen erhalten. Sie können mit Gold-Tonfixirbädern sowie Uran-Tonbädern getont werden (Eder's Jahrbuch f. 1898. S. 450).

SECHSUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MITTELS DES TINTENCOPIRPROCESSES AUF LICHTEMPFINDLICHEN EISENSALZEN. (SCHWARZE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Die sogenannten Tintencopirverfahren beruhen auf der Lichtempfindlichkeit gewisser Ferrisalze, welche im Lichte in Ferrosalze übergehen; durch darauffolgende Einwirkung von Gallussäure oder Tannin entsteht mit Ferrisalzen (Eisenoxydsalzen) ein schwarzer Niederschlag (gallussaures oder gerbsaures Eisenoxyd von der Zusammensetzung von gewöhnlicher Tinte), während die Ferrosalze sich mit Gallussäure nicht oder nur langsam färben. Indem also die vom Lichte nicht getroffenen Stellen geschwärzt werden, die vom Lichte zersetzten aber mehr oder weniger unverändert (farblos) bleiben, so entstehen Lichtpausen in schwarzen Linien auf weissem Grunde.

Die Schwierigkeit dieses sogenannten „Gallus-Eisen- oder Tintencopirprocesses“ besteht darin, dass es schwer ist, Bilder von genügender Kraft der Schwärzen und Reinheit des weissen Grundes zu erhalten, weil der Gerbstoff auch mit Ferrosalzen bei Luftzutritt sich violettschwarz färbt und der Grund der Papierbilder sehr schwer weiss zu erhalten ist.

Die ersten Anfänge dieses Verfahrens dürften auf Poitevin zurückzuführen sein, welcher am 20. Mai 1859 in der „Société française de Photographie“ über eine Copirmethode berichtete[1]), die in Folgendem bestand: Es wurde eine Lösung von Eisenchlorid und Urannitrat (1 : 10) auf Papier aufgetragen; letzteres wird im Lichte rasch reducirt und dann das Eisenchlorid zu Chlorür verwandelt, welches durch Tannin, Gallus- und Pyrogallussäure (1 : 50) nicht mehr geschwärzt wird, während die nicht belichteten Stellen sich schwärzen, wodurch sich directe positive Copien erhalten lassen. Er ersetzte später

---

1) Bull. Soc. franç. de Phot. 1859. S. 157. Auch in Poitevin's „Traité des impressions.“ Paris 1883. S. 149.

das dem Eisenchlorid beigemengte Uransalz durch Glycerin, oxalsaures Ammoniak und Weinsäure[1]), wovon er besonders das Gemisch mit Weinsäure empfahl (10 g Eisenchlorid, 100 g Wasser und 3 g Weinsäure). (S. Seite 208.)

Poitevin setzte diesem Gemisch von Eisenchlorid und Weinsäure etwas Rhodankalium zu, wodurch eine blutrothe Färbung entstand, welche das Copiren auf Papier wesentlich erleichtert. In dem Masse, als sich das Eisenchlorid reducirt, verschwindet das Roth, und wenn die Reduction vollständig durchgeführt, erscheint die Zeichnung roth auf weissem Grunde. Das Bild wird in Wasser, welches etwas Kreide enthält, gewaschen, worin ein Theil des Eisenchlorürs entfernt wird und das Chlorid in Eisenoxyd verwandelt werden soll, worauf man mit Gallussäure oder Tannin badet, worin das Bild tintenschwarz wird. Enthält die Eisenchlorid- und Weinsäure-Mischung einen Zusatz Gummi arabicum, so ändert sich durch die Belichtung die hygroscopische Eigenschaft. (S. Seite 207.)

Erst in neuerer Zeit wurde dieses Copirverfahren weiter studirt und mehrfach verbessert, indem man hauptsächlich die Schwierigkeit zu beseitigen trachtete, dass der weisse Grund stets mehr oder weniger unrein wird, d. h. eine graue oder blassviolette Färbung erhält.

Im Jahre 1880 theilte Riegel im „Le Technologiste" eine Methode mit, um schwarze positive Lichtpausen mittels einer lichtempfindlichen Schicht von Ferrisulfat, Eisenchlorid, Weinsäure und Gelatine und eines Entwicklers aus Gallussäure herzustellen[2]).

Im Jahre 1883 brachte Colas in Frankreich in grossen Rollen ein „Gallus-Eisen-Papier" in den Handel, welches gleichfalls mit einem Eisenoxydsalz in Gegenwart einer organischen Substanz präparirt war, beim Belichten Oxydulsalz bildete und mit Gallussäurelösung entwickelt nur an den nicht belichteten Stellen tintenschwarz wurde[3]) und nach den später veröffentlichten Beschreibungen[4]) der Riegel'schen Mischung sehr nahe kam.[5])

---

1) Auch essigsaures Ammoniak und Alloxanthin befördert die Zersetzung von Eisenchlorid im Lichte nach Poitevin (Compt. rend. Bd. 52. S. 94. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1861. Bd. 3. S. 125).

2) Riegel mischte 10 g Ferrisulfat, 20 g Eisenchlorid, 10 g Gelatine, 10 g Weinsäure und Wasser bis zum Volumen von 350 ccm. Als Entwickler dient eine 1—2 procentige Gallussäurelösung in Wasser mit geringem Alkoholzusatz. S. auch Puzzled (Brit. Journ. Phot. 1880. S. 574) und England (ibid. S. 575).

3) Moniteur de la Phot. 1883. S. 39. Phot. Wochenbl. 1883. S. 177.

4) Gewerbeblatt aus Württemberg. 1886. Bd. 33. S. 365.

5) Die Colas'sche Mischung bestand angeblich aus 10 g Ferrisulfat, 20 g Eisenchlorid, 10 g Weinsäure, 10 g Gelatine, 300 ccm Wasser.

Auch spätere Publikationen über den Tinten-Lichtpausprocess verfolgten dasselbe Princip, indem das lichtempfindliche Gemisch von Ferrisalzen und Weinsäure mit Gelatine[1]) oder Gummi arabicum[2]) verdickt wurde.

Ein brauchbares Recept dieser Art ist folgendes: 10 g Eisenchlorid (in Stücken), 5 g Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd!) und 9 g Weinsäure werden in 100 ccm Wasser gelöst, dann mit einer warmen Lösung von 5 g Gelatine in 50 ccm Wasser gemischt und durch einen mit Baumwolle verstopften Trichter oder durch Flanell filtrirt. Das ausgespannte Papier wird mittels eines Schwammes bei Lampenlicht reichlich damit bestrichen, einige Augenblicke in Ruhe gelassen, dann wird die überschüssige Flüssigkeit mittels des ausgedrückten Schwammes weggenommen[3]). Man trocknet schnell (am besten bei einem warmen Ofen) im Dunklen. Das Papier hält sich nicht lange (2—3 Wochen).

Eine andere vereinfachte, gleichfalls gut brauchbare, Vorschrift [von A. Fisch[4])] schliesst sich wieder mehr an die alte Poitevin'sche Mischung an, indem das Verdickungsmittel wegbleibt: Man löst 10 bis 12 g festes Eisenchlorid in 50 ccm Wasser und mischt mit 3 g Weinsäure, gelöst in 50 ccm Wasser; dieses Gemisch wird sehr dünn und gleichmässig auf sehr gut geleimtes Papier aufgepinselt und rasch bei 55 Grad C. im Finstern getrocknet.

---

1) Shawcross und Thompson (Deutsches Reichspatent Nr. 33452 vom 19. März 1885; Phot. Archiv. 1886. S. 15) mischten 1500 Thl. Gelatine, 600 Thl. Ferrisulfat, 940 Thl. Chlornatrium, 190 Thl. Weinsäure, 1500 Thl. Eisenchlorid und entsprechend Wasser. — E. Goolds ersetzte das Ferrisulfat durch Zinkvitriol (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 451).

2) A. Fisch empfahl in der 1. Auflage seines Werkes „La Photocopie" (1886. S. 36) ein gummihaltiges Gemisch, nämlich A) 50 Thl. arabisches Gummi, 500 Thl. Wasser; B) 50 Thl. Weinsäure, 200 Thl. Wasser; C) 30 Thl. schwefelsaures Eisenoxyd, 200 Thl. Wasser; D) 100 Thl. Eisenchloridlösung von 45 Grad B. Man mischt die Lösung C mit B, giesst dies dann in A und fügt D hinzu. Hiermit überstreicht man gut geleimtes Papier dünn, trocknet schnell in der Wärme, ohne 55 Grad C. zu überschreiten. Es hält sich 14 Tage. — Nakahara in Japan (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 529) wiederholte die Versuche mit diesen Varianten des Tintencopirverfahrens und gab als bestes Recept an: 15 g Gummi arabicum, gelöst in 110 ccm warmen Wasser, 2 g Weinsäure, 9 g Chlornatrium, 10 g „Eisensulfat" (wahrscheinlich Ferrisulfat?), 15 g Eisenchlorid; diese Bestandtheile werden in der angegebenen Reihenfolge in der Gummilösung aufgelöst.

3) Man kann auch mittels breiter Pinsel oder Haarbürsten und Vertreibpinsel die Präparation vornehmen.

4) A. Fisch, La Photocopie. 2. Auflage. 1890. S. 40. — Vergl. auch Ennser (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1892. S. 451).

Man copirt unter der zu pausenden Zeichnung ungefähr so lange wie beim Albumin-Silberprocess (z. B. 10 Min. im Sonnenlichte). Sobald die schwarzen Linien der Zeichnung deutlich gelb auf dem ausgebleichten weissen Grunde sichtbar sind[1]), ist genügend lange copirt. Das stets mehr oder weniger schwache Bild wird durch Behandeln mit einer Lösung von Gallussäure sichtbar gemacht (entwickelt). Die Concentration dieser Gallussäurelösung ist von geringem Einfluss auf das Resultat; es erscheint hierbei ein geringer Zusatz von Oxalsäure (zuerst von A. Fisch empfohlen, a. a. O.) günstig. Als Entwicklungsbad für gelatinehaltige Eisenpapiere kann ein Bad von 1 Liter Wasser, $^1/_2$ bis 1 g Oxalsäure und 6 g Gallussäure dienen, während Fisch für sein vereinfachtes Verfahren eine schwächere Lösung von 1 Liter Wasser, 3 g Gallussäure und 0,1 g Oxalsäure empfiehlt.

In dieser Entwicklerflüssigkeit erscheint das Bild sofort mit schwarzer Farbe und hat binnen 3—5 Minuten seine höchste Kraft erreicht. Man kann die Copien entweder ganz in dieses Bad untertauchen, oder nur mit der Bildfläche darauf schwimmen lassen; ersteres ist bequemer und wird in der Regel vorgenommen, letzteres schützt aber die weissen Bildstellen in ungünstigen Fällen besser vor allgemeiner toniger (bläulicher) Färbung des Papiergrundes. — Hat man zu kurz copirt, so wird der Grund des Papieres tonig; bei langer Copirdauer bleicht der Grundton ganz aus, bei allzulanger Copirzeit werden die Pausen kraftlos und es verschwinden die feinen Linien. — Die entwickelte Copie wird, sobald sie kräftig genug erschienen ist, schnell mit viel Wasser gewaschen, dann alle überflüssige Flüssigkeit mittels eines Schwammes oder Fliesspapier von der Oberfläche entfernt, um ein Verrinnen der Linien zu vermeiden[2]). Dann hängt man zum Trocknen auf.

Für das Gelingen dieses Processes ist die Verwendung sehr gut geleimten Rohpapieres, dünnes Auftragen der lichtempfindlichen Eisenlösung, rasches Trocknen, correctes Copiren bei kräftigem Lichte und rasches Arbeiten beim Wässern und Trocknen der entwickelten Bilder nothwendig.

Um etwa eingeschlichene Fehler auf den Tinten-Lichtpausen zu corrigiren oder Aenderungen vorzunehmen (dunkle Stellen wegzuätzen), bedient man sich solcher Mittel, welche die Tinte entfernen, z. B. Oxalsäure.

---

1) Das unveränderte Ferrisalz ist gelb, das im Lichte entstehende Ferrosalz aber fast farblos.

2) Das Verrinnen der Linien erfolgt bei gummihaltiger Präparation leichter als bei gelatinehaltiger.



Als zweites Mittel, welches allen gewünschten Anforderungen entspricht, bedient man sich einer Auflösung von 10 g Pottasche, 10 g Sauerkleesalz in 50 g destillirtem Wasser. Bei jedesmaligem Gebrauche ist diese Flüssigkeit gut umzuschütteln. Zum Corrigiren von Tintenbildern verwendet man auch ein Gemisch von 1 Tropfen Schwefelsäure und 50 Tropfen Wasser oder wässerige Oxalsäurelösung.

Das Gallus-Eisenpapier ist in beschränktem Grade Handelsartikel; seine ziemlich geringe Haltbarkeit hindert die Anschaffung grösserer Vorräthe. In neuerer Zeit kommen auch Gallus-Eisen-Lichtpauspapiere in den Handel (z. B. von J. Gahlert, Wien), welche mit reinem Wasser sich als positive blauschwarze Tintenbilder entwickeln und eines getrennten Gallussäure-Entwicklers nicht bedürfen, da sie die Entwicklersubstanz bereits in der Papierpräparation oder über dieselbe (trocken-pulverig) aufgetragen enthalten; dadurch wird der Process sehr vereinfacht. In der Praxis der Lichtpauserei liefern der Tintenpausprocess und die häufig ausgeübte Negrographie (s. d.) die besten Pausen mit schwarzen Linien auf weissem Grunde.

SIEBENUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSEN MIT FETTER FARBE, WELCHE AUF DER LICHTEMPFINDLICHKEIT VON EISENSALZEN BERUHEN.

Als Poitevin die Verwendbarkeit seines lichtempfind ichen Gemisches von Eisenchlorid und Weinsäure beschrieb (s. Einstaubverfahren S. 207; Tintenbilder S. 255), erwähnte er auch, dass das Gemisch die Fähigkeit habe, nur an den nicht belichteten Theilen fette Farben zurückzuhalten, nicht aber an den belichteten (s. S. 208).

Fisch griff diese Idee auf und beschrieb in seiner Broschüre „Les Phototirages aux encres d'imprimerie“ (1894; Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1896. S. 526) ein derartiges Lichtpausverfahren mit Buchdruckfarbe. Er combinirte das von Weissenberger zuerst als Zusatz für Chromatbäder empfohlene Manganosulfat[1]) mit Eisenchlorid und Weinsäure in nachfolgender Weise: 320 g Gummi arabicum gelöst in 1000 ccm Wasser werden mit 70 gr. Weinsäure gelöst in 250 ccm Wasser gemischt, dann 225 ccm einer Eisenchloridlösung von 45 Grad Baumé und schliesslich 10 g schwefelsaures Manganoxydul gelöst in 25 ccm Wasser zugefügt und nach mehrstündigem Stehen durch Mousselin filtrirt. Damit wird Papier bestrichen, im Finstern bei 35—45 Grad C. getrocknet und unter einer positiven Pause copirt. Die Copie wird mit einer Walze mit guter fetter Buchdruckfarbe (Unterlage eine Metallplatte) dünn (grau) eingewalzt, in eine Schale gelegt, unter der Brause abgespült und mit einem feinen Schwamme gerieben, bis der Grund weiss ist. Diese positiven Lichtpausen lassen sich nach dem Trocknen einstauben und bronciren, eventuell auch auf Stein u. s. w. umdrucken.

Entwickelt man die Copie ohne sie eingeschwärzt zu haben im Wasser, lässt im Dunklen trocknen und copirt das stehen gelassene Bild nach und schwärzt dann ein, so entsteht ein negatives Bild, d. h. die Schwärze haftet an den belichteten Bildstellen (trockenes Papier) und wird von den nicht belichteten Stellen (welche anfangs mit unlöslichem Eisenpräparat bedeckt waren und erst beim zweiten Nachbelichten feucht wurden) abgestossen.

---

1) Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1889. S. 300.

Einen ganz analogen Process unter Anwendung von Gemischen von Gummi, Ferrichlorid, Ferrisulfat, Weinsäure und Uranylnitrat oder -chlorid hatte A. Fisch in seinem Buche „La Photographie au charbon“ (1893. S. 177; Eder's Jahrbuch f. 1896. S. 528) beschrieben.

Nach den Angaben von A. Fisch wird in der Kälte gelöst:

A) 325 g Gummi arabicum in 1 Liter Wasser;
B) 75 g Weinsäure oder Citronensäure in 300 ccm Wasser;
C) 26 g Ferrisulfat oder -nitrat in 400 ccm Wasser;
D) 6 g Uranylnitrat oder -chlorid in 200 ccm Wasser.

Man giesst die Lösung B in A, fügt allmählich C und D hinzu, indem man fortwährend schüttelt; dann mischt man 210 ccm Eisenchloridlösung von der Dichte 1,453 bei, filtrirt durch Mousselin und bestreicht damit gut geleimtes Papier. Exposition 3—6 Min. Sonnenlicht. Die gelbe Farbe wird im Lichte rasch grau. Nach der Belichtung legt man auf eine ebene Unterlage (Steinplatte etc.), schwärzt mittels einer Leimwalze fette Farbe auf und verreibt mit einer Bürste die Farbe. Man legt es Copie in kaltes Wasser, spült die Oberfläche des auf eine nasse Unterlage gelegten Papieres mit einem Wasserstrahle ab und reibt sie dann noch mit einem nassen Schwamme. Es bleiben nur die nicht belichteten Stellen als schwarze Striche stehen. Diese Lichtpausen sind als solche kaum zu verwenden, wohl aber nach Art der Fettcopien für Photolithographie, wo sie nach einer negativen Matrize einen negativen Abdruck geben (Unterschied von Chromatgelatinepapier, welches nach einem Negativ einen positiven Abdruck gibt).

Diese photochemischen Reactionen bei diesen Processen verlaufen im Sinne der obigen Angaben, man erhält thatsächlich nach schwarzen Zeichnungen auf weissem Papier Lichtpausen mit schwarzen Linien auf hellem (schwierig rein weiss zu erhaltendem) Grunde. Da ähnliche Fettbilder an und für sich kaum eine Verwendung finden und auf anderem Wege (mittels Bichromaten auf Stärke- oder Gelatinepapier[1]) sich sicherer und bei kürzerer Belichtung erhalten lassen, so stehen diese Methoden in der Praxis nicht in Verwendung.

---

1) Hierher gehört Abney's „Papyrographie“, welche darin besteht, dass Gelatinepapier mit Kaliumbichromat sensibilisirt wird (wie für Photolithographie, s. Eder's Recepte und Tabellen 1896. S. 55), wonach man unter einem Negativ belichtet, mit fetter Farbe einschwärzt, in Wasser wäscht, mit dem Schwamm reibt, bis ein fettes Bild an den belichteten und unlöslich gewordenen Chromat-Gelatinestellen entsteht. Diese fetten Bilder auf Papier lassen sich zu Abdrucken auf Papier 40—50 mal benutzen. — Diese Methode bietet keinen Vortheil vor den gebräuchlichen Methoden der Photolithographie oder des Zink-Flachdruckes.

ACHTUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

PHOTOGRAPHISCHE COPIRVERFAHREN MIT URAN-VERBINDUNGEN.

Die Veränderung verschiedener Uranoxydsalze (Uranylsalze) im Lichte wurde bereits im I. Bd. Abth. 1 S. 171 dieses „Handbuch" beschrieben. — Das salpetersaure Uranoxyd (= Uranylnitrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6 H_2O$, meistens kurzweg Urannitrat genannt) auf Papier geht im Lichte unter Verlust von Sauerstoff in Uranonitrat (salpetersaures Uranoxydul) über; ähnlich verhält sich dieses Salz in Gemischen mit Alkohol, Oxalsäure, Weinsäure[1]) oder anderen organischen Substanzen, sowie Uranylchlorid mit organischen Substanzen; oxalsaures Uranoxyd[2]) und seine Doppelsalze werden durch Lichtwirkung zu Uranoxydul- oder Uranosalzen (ähnlich wie Eisenoxydverbindungen) reducirt. Diese Verbindungen wurden zur Construction von Photometern vorgeschlagen (s. Bd. I). Sie eignen sich ähnlich wie die analogen Eisensalze auch zu photographischen Copirprocessen, sind im allgemeinen weder an Empfindlichkeit noch an Schönheit den Eisensalzcopien überlegen. Gewisse bräunliche und andere Farbennuancen sind jedoch den Urancopien eigenthümlich und darum kommt man immer wieder auf Versuche in dieser Richtung zurück. Deshalb wollen wir diese Methoden genauer beschreiben.

Der Verlauf der photochemischen Zersetzung der Uranverbindungen ist im Allgemeinen analog wie bei den Eisenverbindungen (s. S. 169), d. h. es findet im Lichte eine Reduction der Uranylverbindung zu Uranoxydul statt.

Die Beobachtung, dass organische Uranoxydsalze (Uranylsalze) oder Urannitrat auf Papier sich im Lichte zersetzen und zum photographischen Copirprocess sich eignen, machte Burnett 1857 (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahrber. 1857. S. 64). Er erkannte auch, dass hierbei

---

1) Urannitrat auf Papier wird lichtempfindlicher durch Zusatz von Oxalsäure oder Weinsäure.

2) Die Lösung dieses Salzes scheidet im Sonnenlichte unlösliches oxalsaures Uranoxydul aus. — Auch Uranylcitrat und -tartrat und ihre Doppelsalze sind zu photochemischen Reactionen geeignet.

das Uranoxyd zu Oxydul reducirt wird und beschrieb die Anwendung dieser Reaction im photographischen Process. Er führt an: Papier, mit salpetersaurem, weinsaurem oder citronensaurem Uranoxyd getränkt, hält sich nach dem Trocknen im Finstern sehr gut. Im Lichte tritt eine Reduction ein. Man kann das nicht oder schwach sichtbare Lichtbild auf verschiedene Weise sichtbar machen (entwickeln): 1. Durch Schwimmen auf starker Ferridcyankaliumlösung, mit welcher nur das Uranoxydul, nicht aber das Oxyd einen Niederschlag gibt. Es entsteht ein chokoladebraunes Bild. 2. Durch Silbernitrat- oder ammoniakalische Silbernitratlösung[1]), wodurch ein schwarzes Bild entsteht, das man mit unterschwefligsaurem Natron fixirt. Durch Fixiren mit Ammoniak wird der Ton mehr grau. Ein Gemisch von Silbernitrat und Eisenvitriol erlaubt die Abkürzung der Belichtung des Uranpapieres. 3. Durch Goldchlorid, aus welchem die Uranoxydulverbindungen metallisches Gold fällen.

Burnett gab auch noch an, dass dies Uranverfahren (wahrscheinlich hatte er weinsaures Uran im Auge) viel lichtempfindlicher als das gewöhnliche Chlorsilber-Copirverfahren ist. Er untersuchte übrigens auch das Uranchlorid und Fluorid, das oxalsaure, ameisen-, benzoë-, bernstein-, essigsaure und citronensaure Uranoxyd und fand alle, besonders das letztere zur Photographie auf Papier tauglich. (Phot. Notes. 1857. S. 97. Kreutzer, Jahresbericht 1857. S. 64.

Das Chloruran ist etwa ebenso empfindlich, wie das Urannitrat; das uransaure Ammoniak aber wird nur langsam durch das Licht gebräunt (Liesegang, Phot. Archiv 1865. S. 1).

Im Jahre 1858—1860 veröffentlichte Niepce de Saint-Victor wiederholt die Resultate seiner Versuche über die Lichtempfindlichkeit der Uransalze und Verwendbarkeit derselben zu photographischen Copirprocessen. (Compt. Rendus Bd. 46, S. 448, 449; Bd. 47, S. 866, 1002; Bd. 48, S. 470; Bd. 49, S. 815. Dingler's Journ. Bd. 148, S. 126; Bd. 151, S. 130, 435; Bd. 156, S. 456).

Poitevin fand 1860, dass Lichtbilder auf Papier, welches mit Eisenchlorid und Urannitrat oder anderen Substanzen (s. u.) getränkt war, durch Behandlung mit Tannin, Gallus- oder Pyrogallussäure schwarz sichtbar gemacht werden können, indem nur das vom Lichte nicht getroffene Eisenoxydsalz schwarzes gerbsaures Eisen (Tinte) bildet, nicht aber das im Lichte entstandene Eisenoxydulsalz (s. S. 255).

Wird Urannitrat-Papier belichtet und auf Silbernitrat-Papier gelegt, so wird letzteres reducirt, weil sich Oxydulsalz gebildet hat. — Nach

1) Zusatz von Alkohol zur Silberlösung soll günstig sein, z. B. 5—10 Theile Silbernitrat, 10 Theile Alkohol und 100 Theile Wasser. Schliesslich kann man in einem Goldbade tonen (Bollmann, Handbuch d. Photogr. 1862. S. 118).

einigen Tagen verschwindet diese Wirkung (infolge der Oxydation des Oxyduls). Dieses Phänomen hat man (wohl irrthümlich) als Bindung des Lichtes und allmähliche Ausstrahlung der leuchtenden Materie betrachtet (Phot. Archiv. 1863. S. 88).

Präparation der Uranpapiere. Man tränkt Papier mit einer Lösung von 1 Theil Urannitrat in 5 Thl. Wasser und trocknet über einem Feuer (Niepce a. a. O.). — Bessere Resultate erhält man, wenn man der Uranlösung Gelatine oder Stärke zusetzt, um das Einsinken der Bildschicht ins Innere des Papieres zu hindern, z. B. 120 ccm Wasser, 20 g Urannitrat, 10 g Nelson-Gelatine[1]), einige Tropfen Essigsäure, in der Wärme gelöst; darin wird grobkörniges Papier während 2—3 Min. untergetaucht oder mit der Lösung einseitig bestrichen und im Finstern getrocknet (Bovier, Photo-Gazette. 1896. Bd. 6. S. 191). Man copirt 3 mal länger als Platinotyppapier, taucht hierauf für ganz kurze Zeit in lauwarmes Wasser (Niepce, Boivier u. A.) und dann

1. für rothe Bilder: in eine 2—10 procentige Lösung von Ferridcyankalium, worauf man wäscht [Niepce, Boivin (Moniteur de la Phot. 1879. S. 164), Bovier (a. a. O.)]; Townsend legt, ohne mit Wasser zu waschen, sofort auf eine mit etwas Salpetersäure angesäuerte Ferridcyankaliumlösung (Phot. Mitth. 1879. Bd. 16. S. 205).

2. Die nach 1. erhaltenen rothen Bilder können durch Baden mit 4 proc. Eisenvitriollösung und etwas Schwefelsäure grün bis blau, durch Kobaltnitrat (1 : 50) grün gefärbt werden (Niepce).

3. Um violette Bilder zu gewinnen, werden die belichteten und kurz gewaschenen Urancopien in eine halbprocentige Chlorgoldlösung gelegt (Niepce; Analogie mit der Chrysotypie).

4. Durch Baden der Urancopien in Silbernitratlösung werden grauschwarze Copien erhalten (Niepce, Townsend u. A.; Analogie mit der Argentotypie und Kallitypie).

Bollmann empfahl, die Urancopien (anstatt sie mit lauwarmem Wasser zu waschen) mit verdünntem Alkohol oder Aether zu waschen. Ferner schlug er vor, die Urannitratlösung mit Quecksilberchlorid, Chlorgold, -platin, Silbernitrat oder Wismuthnitrat zu mischen (Bollmann's Phot. Monatshefte 1862. Bd. 1. S. 37, 164 und 234). Boivin mischt das Urannitrat mit $^1/_7$ Weinsäure[2]) und entwickelt die Copien, nach kurzem Waschen mit Wasser mittels einer Ferrocyankaliumlösung (a. a. O.). Hill mischte Urannitrat gleich vor der Präparation mit Ferrid-

1) Ersatz der Gelatine, welche Uransalze hartnäckig zurückhält, durch Stärke erscheint beachtenswerth.

2) 100 Thl. Wasser, 20 Thl. Urannitrat, 3 g Weinsäure; darauf lässt Boivin mit alaunhaltiger Gelatine geleimtes Papier schwimmen.

cyankalium und wusch die Copie mit Wasser, d. i. Analogie mit Cyanotyppapier (Phot. News. 1897. S. 108).

Copirverfahren mit Urancollodion. — Wothlytypie. — Uranplatinverfahren.

Ein besonderes photographisches Copirverfahren lässt sich mittels eines urannitrathaltigen Collodions bewerkstelligen; unter Mitwirkung von Silber-, Gold- oder Platinsalzen entsteht bei der Belichtung aus dem Oxydsalz das Uranoxydulsalz, welches aus den gleichzeitig vorhandenen Salzen der Edelmetalle die Metalle selbst reducirt.

Burnett (1857) und Sutton (1858) arbeiteten in dieser Richtung.

Wothly in Aachen verbesserte im Jahre 1865 das Copirverfahren mit Urancollodion dadurch, dass er dem Collodion ein Gemisch von Urannitrat mit einem Silber- oder Goldsalz (nebst Ricinusöl) zusetzte und brillante Copien auf Papier erhielt. Das Copirverfahren wurde nach seinem Erfinder „Wothlytypie" genannt und patentirt. Man versprach von diesem Verfahren grosse Haltbarkeit der Copien und es bildete sich in der Mitte der sechziger Jahre eine Gesellschaft in Paris zur Ausnutzung der „Wothlytypie", ohne dass sich das Verfahren bleibend Eingang in die Praxis verschafft hätte.[1])

Auch Mischungen von Urannitrat mit Chlorplatin oder Chlorpalladium wurden als verwendbar erklärt[2]).

Sutton wendete salpetersaures Uranoxydammoniak gemischt mit Silbernitrat im Collodion (nebst Ricinusöl und Canadabalsam) an.

Das Urancollodion wird (ähnlich wie bei der Erzeugung von Chlorsilbercollodionpapier) auf Barytpapier gegossen, copirt; als Fixage dient 3 proc. Essigsäure oder Schwefelsäure. Die Farbe der Bilder ist (z. B. bei Anwendung der Draper'schen Mischung von 10 Thl. Urannitrat, 100 Thl. zweiprocentigem Collodion, mit einigen Tropfen Natriumbicarbonat neutralisirt und einen Tag absetzen gelassen, dann mit 2 g Silbernitrat versetzt) bräunlich; Goldfixirbäder machen den Ton violettbraun (vergl. Phot. Archiv. 1865. S. 127; Harry Draper, Photo-Gazette. 1896. Bd. 6. S. 192).

Auch zur Erzeugung von Platinbildern können Uransalze als Ersatz für die der Platinmischung beigegebenen Eisensalze dienen. A. Reynolds mischte Uranylchlorid und Kaliumplatinchlorür und ent-

1) Vergl. hierüber Liesegang (Phot. Archiv 1865. S. 3), De Brebisson (Phot. Archiv 1865. S. 2), De Roth (Fortschr. d. Photogr. 1868. S. 74); ferner Phot. Archiv 1865. S. 21 und 124.

2) Phot. Corresp. 1865. S. 300.

wickelte mit Kalium-Ferrooxalat (Eder's Jahrbuch f. Phot. 1890. S. 338); jedoch gelingt dies Verfahren nur unvollkommen und vermag nicht praktisch gut verwendbare Bilder zu liefern.

Ueber Zusatz von Uransalzen bei der Präparation von Tintenbildern s. S. 255; Eisen- und Uransalze für Lichtpausen in fetter Farbe s. S. 261.

Urannitrat und Gelatine. Uranylsalze werden von Gelatine gebunden und machen sie in Wasser unlöslich. Die Reaction ist sehr energisch. Schreibt man mit Uranylnitratlösung auf gelatinirtes Papier oder druckt solche Schrift von Papier auf Gelatineschichten (unter Zuhilfenahme von Feuchtigkeit um), so erfolgt energische Gerbung der vom Uransalz getroffenen Stellen. Feuchtet man die Gelatineschichten ein und walzt fette Farbe darüber, so haftet diese nur an den vom Uran gegerbten Stellen. Gegenwart von Säuren wirkt der gerbenden Wirkung der Uransalze auf Gelatine entgegen (Eder).

Silber- und Platinbilder, welche mit dem Uran-Blutlaugensalz-Tonbade rothbraun getont sind, enthalten eine ähnliche färbende Bildsubstanz (Ferrocyanuran) als die direct mit lichtempfindlichen Uranpräparaten hergestellten derartigen Copien; in der Praxis zieht man ersteren Weg vor und verwendet die eigentlichen Urancopirmethoden derzeit nur äusserst selten, obschon sie ohne Zweifel verbesserungsfähig sind.



NEUNUNDZWANZIGSTES CAPITEL.

AELTERE LICHTPAUSVERFAHREN MITTELS VERSCHIEDENER CHROMVERBINDUNGEN. (CHROMATYPIE MITTELS JODSTÄRKE, KUPFER- UND SILBERSALZEN.)

I. Chromat-Copien auf Stärkepapier.

Chromsaure Salze auf Papier sind lichtempfindlich. Kaliumbichromat oder die entsprechenden Natrium- oder Ammoniumsalze bräunen sich auf Papier (in trockenem Zustande); Monochromate sind weniger lichtempfindlich (diese Reactionen sind im nächstfolgenden Hefte genau beschrieben). Die im Lichte entstehende Bräunung (Entstehung von CrO_2, Chromsuperoxyd oder chromsaures Chromoxyd) ist jedoch nicht intensiv genug, um endgültige photographische Copien damit zu erzielen. Man versuchte deshalb schon vor einem halben Jahrhundert Färbungsmethoden für die schwachen Lichtbilder anzuwenden. Becquerel überzog Papier mit Stärke, tränkte es dann mit Kaliumbichromat, copirte, wusch und legte es in eine schwache weingeistige Jodtinctur-Lösung, welche nur die nicht belichteten Stellen blau färbte, während die belichteten hell blieben; die so erhaltene blaue Copie wurde gummirt (Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 76. S. 301; Compt. rend. Bd. 10. S. 469), jedoch ist die blaue Jodstärke viel zu unbeständig, um solche Copien praktisch verwenden zu können. — Vielfache Versuche, welche die Verbesserung dieser Färbungsmethoden bezweckten, wurden von verschiedener Seite angestellt, welche wir im Nachstehenden registriren wollen, obschon sie nur zum kleinsten Theile praktische Verwendung fanden.

II. Chromatypie unter Mitwirkung von Kupfer- und Silbersalzen.

Hunt suchte die Methode durch Anwendung von Kupferchromat zu verbessern und nannte sie „Chromatypie“ (Dingler's Polytechn. Journ. Bd. 90. S. 413). Er tränkte Papier zuerst mit Kupfervitriollösung, liess übertrocknen, bestrich mit Kaliumbichromatlösung und

trocknete. Das Copiren erfolgt unter einem positiven Bilde (Kupferstich). Es entsteht ein blasses negatives Bild. Ueberstreicht man dieses mit Silbernitrat, so erhält man ein tief orangefarbiges Bild auf einem hellbraunen, oft weissen Grunde. Fixirt wird es durch Auswaschen in destillirtem Wasser. Die Lösungen dürfen nicht concentrirt, sondern mit dem drei- bis vierfachen Volumen Wasser verdünnt, genommen werden. Man kann auch durch Behandeln mit Chlornatrium das Bild in Chlorsilber überführen und an der Sonne nachdunkeln lassen. Es werden positive Lichtpausen erhalten.

Fritz Haugk kam 1880 (Phot. Wochenblatt) auf das alte Hunt'sche Verfahren zurück. Seine Vorschrift ist präciser und lautet: Starkgeleimtes Papier lässt man 1 Minute hindurch auf einer Mischung von 10 Theilen gesättigter Kaliumbichromatlösung und 35 Theilen gesättigter Kupfersulfatlösung schwimmen und trocknet. Die Wiedergabe des Bildes ist nur eine sehr schwache, weshalb man einige Probestreifen des empfindlichen Papieres an den Rand des Originales legt, dort, wo sich keine Zeichnung mehr befindet. Nimmt man eine schwache aber immerhin deutliche Copie wahr, so legt man einen der Streifen auf eine Silbernitratlösung (1 : 80), die man gleichzeitig auch zum Hervorrufen des Bildes verwendet. Der Copirprocess ist als beendigt anzusehen, wenn der Streifen seine Farbe behält, andererseits färbt er sich mehr oder weniger roth. Ist die Copie fertig, so legt man sie alsdann mit der Bildseite auf die Silberlösung. Das Bild tritt sehr rasch mit scharlachrother Farbe hervor, wonach man mit kaltem Wasser 5 bis 6 mal auswäscht. Die rothe Farbe ist hinreichend tief und hebt sich sehr gut vom Grunde ab. — Man kann auch diese rothe Farbe in eine lilablaue umwandeln, indem man die gut auswaschene Copie in eine schwache Lösung von Kochsalz legt, bis sie gänzlich darin verschwunden (in AgCl übergeführt) ist; dann wäscht man gut aus und trocknet im Dunkeln. Hierauf räuchert man sie mit Ammoniakdämpfen und belichtet. Allmählich tritt die Copie in lilablauem Ton wieder hervor. (Das Chlorsilberbild oder das Silberchromatbild kann auch durch Reductionsmittel z. B. im Entwickler geschwärzt werden, ebenso durch Schwefelung.)

Ein dem Hunt'schen Chromotyp ähnliches Verfahren beschrieben Cros und Vergeraud im Jahre 1883[1]).

---

1) Phot. Archiv. 1883. S. 64. — Cros und Vergeraud präparirten das Papier mit Ammoniumbichromat unter Zusatz von Stärkezucker, trockneten, copirten und badeten in mit Essigsäure angesäuerter Silbernitratlösung. Sie nahmen unter dem 18. Mai 1883 ein englisches Patent, Nr. 2495, auf dieses Lichtpausverfahren (Abridgements of Specific. Photogr. 1877—1883. IIIa, S. 114).

Alle diese Verfahren fanden keinen Eingang in die Praxis, da andere Lichtpausmethoden leistungsfähiger sind.

Es sei hier noch bemerkt, dass Burnett im Jahre 1857 von derselben Basis ausgehend, ein negatives Copirverfahren, die „Cuprotypie“ erfand, bei welchem ebenfalls ein mit Kupfervitriol und Kaliumbichromat imprägnirtes Papier benutzt wurde; das belichtete Papier wurde bei Burnett's Verfahren gut gewaschen, dann in eine gelbe Blutlaugensalzlösung getaucht und schliesslich in Eisenvitriollösung geschönt. (Siehe „The Journal of the Photographie society of London.“ 1857. Bd. 4. S. 21; auch Kreutzer, Jahresber. der Photographie für 1857. S. 39.) Bei diesem Processe ist das chromsaure Salz der eigentliche Träger der photochemischen Reaction.

Der bei diesem Hunt'schen photographischen Verfahren sich vollziehende chemische Process besteht darin, dass durch die Lichtwirkung an den belichteten Stellen die Chromsäure reducirt wird, an den nicht belichteten Stellen aber erhalten bleibt. Darauffolgende Behandlung mit Metallsalzen, welche mit Chromsäure lebhaft gefärbte Niederschläge geben (Silber, Quecksilber), erzeugen deshalb directe positive Lichtpausen, z. B. rothes Silberchromat. Letzteres kann in Chlorsilber umgewandelt in schwarze Niederschläge umgesetzt werden. — Beim Burnett'schen Process entsteht durch Lichtwirkung aus dem Bichromat durch partielle Reduction der Chromsäure unlösliches neutrales oder basisches Kupferchromat, welches nur an den belichteten Stellen nach dem Waschprocess vorhanden bleibt, während die nicht belichteten Stellen sich ziemlich frei von Kupfer auswaschen lassen. Blutlaugensalz färbt den Kupferniederschlag braunroth (Ferrocyankupfer) und Eisenvitriol bildet mit letzterem Berlinerblau.

III. Kaliumbichromat gemischt mit Indigo oder Blutlaugensalz.

Kaliumbichromat und Indigoschwefelsäure auf Papier färbt sich im Lichte in verschiedenen Nüancen von Grün, wobei sich für die Zeichnung ein dunklerer Ton erzielen lässt, als jener des Grundes. (Becquerel, Dingler, Bd. 74, S. 65.)

Kaliumbichromat und Ferridcyankalium in wässeriger Lösung gemischt geben eine dunkelbraune Lösung. Hunt bestrich ein Papier damit und belichtete es nach dem Trocknen unter einem Kupferstich.

Das erhaltene schwache negative Bild wird mit Eisenvitriol positiv mit blauer Farbe (weil nur an den vom Lichte geschützen Stellen das Ferridcyankalium unverändert bleibt), mit Eisenoxydsalzen aber gibt es ein blaues Negativ (weil das Ferridcyankalium im Lichte in Ferrocyankalium übergeht). (Philos. Magaz. 1844. S. 435. Dingler. Bd. 93. S. 44.) Bei diesem Processe scheint das Kaliumchromat nebensächlich zu sein. Hunt nannte den beschriebenen Process Chromocyanotypie; er kam niemals in Gebrauch.

DREISSIGSTES CAPITEL.

COPIEN MITTELS CHROMSALZEN, BEI WELCHEN LETZTERE ALS BEIZEN FÜR FARBSTOFFE ETC. WIRKEN. TINTENBILDER MITTELS CHROMSALZEN. CHROMAT-GEMISCHE MIT EISEN-, VANADIN- UND QUECKSILBERSALZEN.

Belichtet man ein mit Kaliumbichromat oder analogen Chromaten getränktes Papier unter einer Zeichnung, so bildet sich ein blassbraunes Lichtbild auf gelbem Grunde, indem sich braunes Chromsuperoxyd (CrO_2) bildet. Nach dem Waschen mit Wasser bleibt dieses zurück, während das unzersetzte Bichromat entfernt wird.

Wird ein Chromatbild zuerst in Gerbstofflösung, dann in Eisenlösung oder in umgekehrter Reihenfolge getaucht, so schlägt sich gerbsaures Eisen (Tinte) an den Bildstellen nieder; es sind dies indirect erzeugte Tintenbilder, deren Erfindung früher erfolgte, ehe das chemische Princip hierbei festgelegt war.

Die Erfindung der Tintenbilder ist in ihren ersten Anfängen auf Testud de Beauregard zurückzuführen. Er legte am 15. Juni 1855 der „Société française de Photographie“ verschiedene photographische Papierbilder vor, welche verschieden gefärbt waren; einige waren blau, andere gelb, wieder andere schwarz. Die ersteren waren mit Ferrocyankalium hergestellt, die zweiten mittels Kaliumbichromat. Testud de Beauregard erwähnte nun, dass man die gelblichen Bilder auf Chromatpapier ohne Anwendung von Silbersalzen in Schwarz überführen könne, wenn man folgendermassen vorgeht: „Nachdem man die Copie, welche auf einem mit Kaliumbichromat getränkten Papier erhalten wurde, aus dem Copirrahmen genommen hat, taucht man sie auf einige Augenblicke in reines Wasser; dann taucht man sie in eine Eisenvitriollösung. Man wäscht dann das Papier, welches fast jede Spur einer Zeichnung verliert. Wenn man es aber in ein Bad von Gallussäure taucht, so entwickelt sich eine blauschwarze Copie.“ Zu-

gleich fügte er hinzu, dass man einen der chinesischen Tusche ähnlichen Farbenton erhalten könne, wenn man das gewaschene Bild in einen Absud von Campecheholz taucht.

Bei diesen Processen wirkt das im Lichte entstandene Chromsuperoxyd (ebenso wie Chromoxyd oder Eisenoxyd, s. S. 246) als Beize für Gerbstoff, Campecheholz-, Fernambuk-Absud, Alizarin, Purpurin u. s. w. (E. Kopp, Chem. Centralbl. 1865. S. 383; vergl. auch Grüre's Publication hierüber, Phot. Mitth. 1864—65. S. 36).

Die Entstehung der Testud'schen Tintenbilder geht leichter vor sich, wenn man das Papier mit einer Mischung von Bichromat und Gummi arabicum überzieht, was zuerst Rousseau und Masson veröffentlichten und genau beschrieben (Bull. Soc. franç. 1856. S. 343; Kreutzer's Jahrber. Phot. 1856. S. 39), ferner Sella (1857, Kreutzer's Jahrber. Phot. S. 62), Perry (ibid. S. 53), Lemling (Der praktische Photograph. 1862. S. 77); während Graw das Papier mit Chromat und Eiweiss präparirte (Schnauss, Phot. Lexicon. 1882. S. 469). Bei allen diesen Processen werden die Chromatpapiere copirt, gewaschen und in Gallussäure-, Pyrogallol-Lösung, dann in Wasser und schliesslich in Eisenvitriollösung (oder in umgekehrter Reihenfolge) gebadet.

Dadurch, dass in Folge einer Beimischung von Gummi, Eiweiss u. s. w. an den belichteten Stellen auch diese organischen Substanzen im Bilde zurückbleiben, nahmen diese Gerbsäure und Farbstoffe noch besser an als das reine Chromoxyd. William Clarke scheint der erste gewesen zu sein, welcher auf diese Rolle der mit organischen Substanzen (z. B. Albumin) vermischten Chromate zielbewusst hinwies, indem diese als „Mordants“ für Eisensalze und Tannin wirken, und Clarke erhielt unter dem 31. Januar 1863 ein englisches Patent auf ein derartiges Copirverfahren (Abridgements of Specifications relating to photography. 1860 bis 1866. II, S. 69).

Diese Art von Tintenbildern liefert nach positiven Zeichnungen negative Lichtpausen (d. i. weisse Linien auf schwarzem Grunde). Sie sind minderwerthig, sowohl in ihrer Anwendung auf Papier, als auf Holz, Wolle u. s. w.

Anilinfarben auf Chromat-Eiweiss- und Chromat-Gelatine-Copien.

Tränkt man Albuminpapier mit Ammoniumbichromat (Schwimmen mit der Rückseite auf der Chromatlösung), belichtet unter einem Positive und taucht es in eine schwache weingeistige Fuchsinlösung, so verwandelt sich der anfangs negative Abdruck langsam in ein Positiv mit tiefrothen Schatten und grünlichgelben Lichtern (Liesegang, Phot. Archiv. 1865).

Eine ähnliche Reaction verwendete Sobacchi zu seiner „Photopolygraphie“, d. i. ein der Hektographie ähnliches Verfahren. Er sensibilisirte stark gelatinirtes Papier mit Kaliumbichromatlösung, trocknete und copirte kräftig unter einem Positiv, wässerte (wodurch ein Quellrelief der unbelichteten Gelatine entsteht), pinselte eine Methylviolettlösung (der einige Tropfen Glycerin beigemengt sind) auf und entfernt den Ueberschuss. Legt man ein Stück weisses Papier auf das eingefärbte Gelatineblatt und drückt leicht an, so erhält man einen Abdruck, wie bei den hektographischen Vervielfältigungsapparaten (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1898. S. 450).

Mischungen von Chromat und Ferrisalzen

geben gleichfalls Tintenbilder; Hannaford veröffentlichte 1859 ein Verfahren, wobei das Papier mit citronensaurer Eisenoxydammoniaklösung, Eiweiss und Kaliumbichromat empfindlich gemacht und die bräunliche Copie nach der Belichtung gewaschen und mit Gallussäure gekräftigt wurde; oder er tauchte die belichtete und gewaschene Copie zuerst in Goldlösung, dann in Gallussäure. (Brit. Journ. Phot. Bd. 7. S. 100. Kreutzer's Zeitschr. f. Phot. 1860. Bd. 2. S. 207.)

Mischungen von Chrom- und Vanadinsalzen.

Die alte Cromat-Copirmethode, nach welcher das durch Lichtwirkung entstandene braune Chromoxyd als Beize für Farbstoff verwendet wird, griff A. Villain in Frankreich später wieder auf und combinirt das Chromsalz mit vanadinsauren Salzen[1]), welche bekanntlich als Beize für gewisse Farbstoffe günstig wirken und das Anfallen derselben erleichtern. Er empfahl sein Verfahren für Papier sowie für Leinwand. Papier liess er auf einer Lösung von 1000 Thl. Wasser, 50 Thl. Ammoniumbichromat und 5 g Ammoniummetavanadinat schwimmen; Baumwollzeug tränkte er in einem Bade von 1000 Thl. Wasser, 35 Thl. Kaliumbichromat, 15 Thl. Ammoniak und 3 Thl. Ammoniummetavanadinat und trocknete bei einer 25 Grad C. nicht übersteigenden Temperatur. Belichtung unter einem Negativ. Es wird in Wasser gewaschen und in Alizarinfarben oder anderen Farben, welche mit Chromoxyd gefärbte Lacke geben, getaucht, z. B. in ein auf 90 Grad C. erwärmtes Bad von Alizarin, Isopurpurin, Alizarinblau, Alizarinschwarz, Grün, Orange, Anthraceabraun u. s. w. Die Weissen des Bildes kann man durch nach-

1) In Gemischen von Chromaten und Vanadinaten auf Papier sind die ersteren die weitaus lichtempfindlicheren und ihnen kommt in erster Linie die photochemische Zersetzung zu. Vanadinate allein sind wenig lichtempfindlich (s. Liesegang, Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1894. S. 50.

trägliche Behandlung mit Sodalösung erhöhen (Brit. Journ. Phot. 1891. S. 421; Eder's Jahrbuch f. Phot. 1893. S. 485; 1894. S. 442).

Mischungen von Chrom- und Quecksilbersalzen.

Lichtempfindliche Mischungen von Kaliumbichromat (2 Theile) mit Quecksilberchlorid (1 Theil) liess sich Henry Harris Lake in England patentiren. Er überzog damit Papier, welches mit Stärke vorpräparirt war, trocknete und copirte, hierauf wusch er und entwickelte eine Art Tintenbild mittels Pyrogallol und Gallussäure, Eisenvitriol und Fixirnatron (Phot. Archiv. 1887. S. 215; Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1888. S. 484). Das unklar beschriebene Verfahren Lake's liefert in dieser Form keine verwendbaren Copien.

EINUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

LICHTPAUSVERFAHREN MIT CHROMATEN UND ANILIN. WILLIS' ANILINDRUCK.

Im Jahre 1864 erfand der englische Photograph William Willis einen Lichtpausprocess mittels Chromaten und Anilin, welcher ein englisches Patent (11. Nov. 1864, Nr. 2800) darauf nahm. Das Wesen des Processes besteht darin, dass Papier mit einer Lösung von Ammoniumbichromat und Phosphorsäure empfindlich gemacht wird; man belichtet unter einer Zeichnung, wobei an den belichteten Stellen die Chromsäure zu Chromoxyd reducirt wird. Setzt man dann das Papier den Dämpfen von Anilin aus, so bilden sich an jenen Stellen, welche Chromsäure enthalten, durch Oxydation des Anilins Anilinfarben. Es entsteht gewöhnlich eine violette Färbung; jedoch wird der Farbenton durch die Anwesenheit von Säuren oder Alkalien verändert.

Willis erwähnte in derselben Patentbeschreibung, dass auch eine Lösung, welche Kupferchromat, Schwefelsäure und Phosphorsäure oder ein Gemisch von Kupferphosphat, Schwefelsäure und Chromsäure enthält, zur Präparation des Papieres benutzt werden könne; ferner, dass Pyrrolbasen (statt Anilin) zum Entwickeln benutzt werden können. Später theilte Willis mit[1]), dass auch Toluidin zum Entwickeln sich eigne und ein orangebraunes Bild entwickle. Der Grund des Bildes trübt sich häufig grünlich und kann durch Waschen mit verdünnter Schwefelsäure geklärt werden.

E. J. Reynolds[2]) empfahl zur Sensibilisirung von Rives-Papier (Schwimmen während 20 Secunden) eine Lösung von 100 Theilen gesättigter wässeriger Kaliumbichromatlösung und $4^1/_2$ Theilen concentrirter Schwefelsäure, Belichtungszeit $^1/_3$ der Zeit, welche man für gesilberte Albuminpapiere braucht. Zur Entwickelung dient eine Lösung von 1 Theil Anilin in 6 Theilen Benzol, welche auf Fliesspapier gegossen wird; dieses kommt in eine Kiste und darüber das belichtete Chromatpapier. Rohes käufliches Anilin wirkt gut; reines Anilin

1) Phot. Archiv 1865. S. 177.

2) Phot. Archiv 1865. S. 299.

äussert keine Wirkung. Naphtylamin entwickelt Bilder von schönem Ton sowohl in Dampfform als in der Lösung, in welche die Papiere getaucht werden.

Dawson[1]) benutzte dickes Steinbach-Papier. Zum Empfindlichmachen dienen 5 Theile Ammoniumbichromat, 2—6 Theile Acidum phosphoricum glaciale[2]) und 48 Theile Wasser. Das damit präparirte Papier soll am selben Tage verwendet werden.

H. W. Vogel stellte mehrfach Versuche über den von Willis, Dawson und Reynolds studirten Anilindruckprocess an und entschied sich für ein Gemenge von Kaliumbichromat mit ziemlich viel Phosphorsäure (Phot. Mitth. 1866. Bd. 2. S. 138; Bd. 3. S. 15).

Prof. H. W. Vogel empfahl schliesslich folgenden Vorgang: 1 Theil Kaliumbichromat, 10 Theile Phosphorsäure von 1,124 spec. Gew. und 10 Theile Wasser. Darauf lässt man das Papier 1 Minute schwimmen, dann rasch trocknen[3]). Nach der Belichtung unter einer Zeichnung wird mit Anilin, welches mit der 16fachen Menge Benzin verdünnt ist, geräuchert.

Nach den Beobachtungen von Weissenberger (Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1889. S. 300) geht bei Anwendung von Schwefelsäure die Umsetzung im Lichte sowohl, als auch die Oxydation des Anilindampfes im Räucherkasten am schnellsten vor sich, wenn gerade so viel Schwefelsäure vorhanden ist, dass sich Chromsulfat und neutrales Kaliumsulfat bilden können; also nach der Formel

$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 4H_2O + 3O.$$

Eine diesen Verhältnissen entsprechende Vorschrift ist: 10 g Kaliumbichromat, 100 ccm Wasser, 13,3 g Schwefelsäure, Dichte = 1,845. Aehnliches gilt für die Anwendung von Phosphorsäure.

Aus der Formel

$$3K_2Cr_2O_7 + 8H_3PO_4 = 3Cr_2(PO_4)_2 + 2K_3PO_4 + 12H_2O + 9O$$

ergibt sich: 10 g Kaliumbichromat, 12,2 g Phosphorsäure, Dichte = 1,117.

Die mit den der Formel

$$K_2Cr_2O_7 + 3H_3PO_4 = Cr_2(PO_4)_2 + K_2HPO_4 + 4H_2O + 3O$$

oder gar $K_2Cr_2O_7 + 4H_3PO_4 = Cr_2(PO_4)_2 + 2KH_2PO_4 + 4H_2O + 3O$

entsprechenden Lösungen präparirten Papiere erweisen sich als viel weniger lichtempfindlich.

Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass eine grössere Menge Säure die Lichtempfindlichkeit erhöht. Bleibt man hingegen unter den angegebenen Mengen, so ist eine bedeutend längere Copirzeit erforderlich. In diesem Falle kann auch das gesammte Chrom nicht in die Chromverbindung der angewendeten Säure übergeführt werden, und das überschüssige Kaliumbichromat zerfällt in der bekannten Weise unter Ausscheidung

1) Phot. Archiv. 1866. S. 105.

2) Zu wenig Säure gibt ein röthliches Bild, zu viel Säure macht es grün; die richtige Menge violettschwarz.

3) Bei langem Schwimmenlassen des Papieres auf der Chromlösung dringt die letztere zu tief ein und das Papier färbt sich auch auf der Rückseite; zur Vermeidung des Einsinkens der Lösung muss das Papier rasch (am besten bei einem warmen Ofen) getrocknet werden.

von chromsaurem Chromoxyd, welches an seiner gelbbraunen Farbe als solches leicht erkennbar ist.

Wesentlich bei dem Verfahren mit freien Säuren ist, dass es nach Weissenberger's Erfahrungen ganz ohne Sauerstoffüberträger ausführbar ist.

Das Eindringen der Flüssigkeit in das Papier lässt sich schwerlich durch Repräpariren mit Gummi oder Kleister verhindern, wohl aber, indem man über einem sogenannten „Quetscher“ ein Stück Flanell straff gespannt hält, und mit dieser Streichvorrichtung die Flüssigkeit rasch über die Oberfläche des Papieres vertheilt.

Dieses lästige Eindringen der Flüssigkeiten in den Papierfilz bewog Weissenberger auch Umschau zu halten, ob die freien Säuren nicht etwa durch Körper mit ähnlichen Eigenschaften ersetzt werden könnten, welche diese üble Eigenschaft nicht hätten. Er verfiel zunächst auf die sauren schwefelsauren Alkalisalze. Ein Versuch bestätigte die Richtigkeit der Voraussetzung. Der Process ging mit Anwendung von Mangansulfat als Sauerstoffüberträger glatt vor sich, aber das saure schwefelsaure Kali zeigte nicht weniger das Bestreben, tief in das Papier einzudringen. Bei einiger Geschicklichkeit umgeht man diese Schwierigkeit leicht. Weissenberger arbeitete unter der Annahme folgender Zersetzungsgleichung:

$$3K_2Cr_2O_7 + 24KHSO_4 = 3Cr_2(SO_4)_3 + 15K_2SO_4 + 12H_2O + 9O$$

für die Praxis nachstehende Vorschrift aus: 10 g Kaliumbichromat, 45 g saures schwefelsaures Kali, 150 ccm Wasser, 4 g Manganoxydulsulfat.

Es war wohl naheliegend, von dem sauren schwefelsauren Salze auf das zweifach saure phosphorsaure Salz überzugehen, und Weissenberger fand in diesem auch die verwendbarste Substanz.

Der Anilinprocess, welcher bei Anwendung von sauren Salzen ohne Sauerstoffüberträger nicht durchführbar ist, ist mit dem zweifach sauren phosphorsauren Natron am leichtesten auszuführen, indem dasselbe nur sehr langsam in das Papier eindringt. Als Sauerstoffüberträger ist in diesem Falle nur das Magnesiumchlorid zu verwenden, indem das Mangansulfat mit dem zweifach sauren phosphorsauren Natron einen Niederschlag gibt. Diese Methode gibt die lichtempfindlichsten Papiere.

Die erwähnten Sauerstoffüberträger wurden von Lothar Meyer (Ber. der deutschen chem. Gesellschaft XX. S. 3058) als solche anerkannt, und von Weissenberger zuerst im Anilinprocess angewendet.

Am besten haben sich nach Weissenberger Gemische von Kaliumbicarbonat mit zweifach phosphorsaurem Natron und etwas Magnesiumchlorid (als Sauerstoffüberträger, s. o.) und zwar nach dem in folgender Formel gegebenen Verhältnisse bewährt:

$$K_2Cr_2O_7 + 4(NaH_2PO_4 + 4H_2O) = Cr_2(PO_4)_2 + 2Na_2K(PO_4) + 4H_2O + 3O.$$

Daraus berechnet sich folgendes von Weissenberger als bestes erklärtes Recept für Anilindruck: 3 g Kaliumbichromat, 8 g saures phosphorsaures Natron, 3 g Magnesiumchlorid, 40 ccm Wasser.

Von grosser Wichtigkeit für das Gelingen ist die richtige Belichtungsdauer; bei zu kurzer Belichtung färbt sich auch der Grund, bei zu langer Belichtung entwickelt sich das Bild mit den Anilindämpfen gar nicht oder nur langsam. Ferner muss man in der Wahl des Papieres vorsichtig sein, weil holzstoffhaltige Papiere mit Anilindämpfen sich gelbbraun färben würden.

Die Belichtungsdauer richtet sich natürlich nach der Dicke und der Durchsichtigkeit des Papieres für das Original und beträgt im zer-

streuten Lichte ungefähr 10 Minuten bei Pauspapier, 1 Stunde bei Zeichenpapier, 2—3 Stunden bei Kupferstichen auf starkem Papiere. Der Sonne ausgesetzt, werden die Copien im dritten Theile der angegebenen Zeit fertig.

Wird zu lange copirt, so sinkt die Zeichnung in das Papier und erscheint auf der Rückseite oder in grösserer Intensität bei der Durchsicht. Bei zu kurzer Belichtung wird der Grund tonig und nicht weiss (man kann ein Stückchen Papier probeweise mit Anilin räuchern; färbt sich die Probe im Räucherkasten an jenen Stellen, welche weiss bleiben sollen, so ist unterexponirt).

Das Entwickeln geschieht in einem flachen, mit einem Deckel versehenen Kästchen von der Grösse der Copie[1]). An die Innenseite des Deckels befestigt man einige Blätter Löschpapier und begiesst oder bespritzt sie gleichmässig mit einer Lösung von 30—40 g Benzol und 30—40 Tropfen Anilinöl.

Auf den Boden des Kästchens legt man die Copie und legt den Deckel auf. Je reicher die Lösung an Anilin ist, desto schneller geht die Entwickelung vor sich.

Das Bild erscheint schon, wenn es nicht überexponirt ist, nach einigen Minuten und nimmt an Intensität fortwährend zu. Seine Farbe ist unrein schwarzblaugrün, wird aber beim Einbringen im Wasser schön blau. Räuchert man sehr lange, so wird der Ton des Bildes mehr blauschwarz; räuchert man kurz, so ist er mehr blau. Die Dauer des Räucherns hängt ganz ab von der richtigen Expositionszeit. Zeichnungen, die etwas zu kurz exponirt waren, dürfen nicht zu lange räuchern, weil sich sonst der Grund färben würde; überexponirte Copien geben dagegen erst nach langem Räuchern ein Bild. Manchmal erscheint das Bild im Waschwasser grün. Man ist aber leicht im Stande, die grüne Farbe in Blau überzuführen, wenn man zu dem Waschwasser Ammoniak setzt. Der Farbenton wird nämlich durch Säuren grün, durch Ammoniak (oder Alkalien überhaupt) blau. Nun hat das Baden in Säuren den Vortheil, das Chromoxyd aufzulösen, das sonst im Bilde zurückbleibt und dieses färbt. Es gelingt, den Grund weisser zu bekommen, wenn man die Copie nach dem ersten Waschen in verdünnte (1 procentige) Schwefelsäure oder 2–5 procentige verdünnte Salzsäure bringt, dann wäscht und schliesslich durch Baden in 100 fach verdünnter Ammoniaklösung wieder blau färbt. Bei der oben angegebenen phosphorsäurereichen Lösung ist jedoch ein solches Säuren der Copien nicht nöthig. Sie werden ohnehin schon weiss genug, wenn sie nur richtig exponirt sind.

---

1) Himly gab einen eigenen Entwicklerkasten an (Eder's Jahrbuch für Phot. für 1892. S. 158).

Mitunter erscheinen die Bilder beim Wässern fleckig, obgleich sie vorher vollkommen rein waren. Diese Flecken verschwinden jedoch wieder beim Trocknen. Man wäscht diese in achtmal gewechseltem Wasser und fügt, wenn der Ton grünlich erscheinen sollte, zum vierten Wasser etwas Ammoniak.

Behandelt man Anilinbilder mit schwacher Gallussäure, so werden sie schön dauerhaft grün; durch Waschen kann man nach Belieben die Gallussäure wieder entfernen und man erhält wieder ein schwärzliches Bild.

Zum Gelingen des Anilincopirprocesses ist Feuchtigkeit während des Räucherns mit Anilin erforderlich, sonst entsteht nur ein schwach braunes Bild. Fehlt diese im Raume, so muss man ein Blatt befeuchtetes Fliesspapier in den Räucherkasten legen; das Bild erscheint dann dunkelviolett (Schultz-Hencke[1]).

Das Patent von Willis ist erloschen. A. J. Th. Wild nahm am 2. December 1880 ein englisches Patent, Nr. 5013, auf ein Lichtpausverfahren, welches in seinem Wesen mit dem Willis'schen Verfahren ganz identisch ist; es ist auch schon erloschen.

Das Verfahren wird in der Praxis nicht angewendet, weil man die Unechtheit der Anilinfarbe gegen Licht fürchtet, obschon die Bildsubstanz (Mauvein) durchaus nicht so unecht ist (H. W. Vogel[2]), als man annimmt.

Anwendung von Vanadinsäure beim Anilindruck.

H. Endemann führte den Gebrauch der Vanadinsäure im Anilinprocess ein; er theilte im „Journal of the Americ. Chemical Society", 1886. Bd. 8. S. 189 ein Lichtpausverfahren mittels Anilinschwarz mit, welches auch Halbtonbilder wiedergeben soll. Das Rohpapier muss gut geleimt sein; am besten ist ein Ueberzug mit einer Leimlösung von 1:50. Nach dem Trocknen wird folgende Lösung aufgetragen: 480 Theile Kochsalz, 480 Theile Kaliumbichromat, $^2/_3$ Theil vanadinsaures Natrium und 9600 Theile Wasser, welche mit einer kalten Mischung von 1000 Theilen Schwefelsäure und 4800 Theilen Wasser versetzt wird. Wenn das damit präparirte Papier trocken ist, so wird es im Copirrahmen unter einer Zeichnung ca. 7 Minuten belichtet. — Das Papier wird nun den Dämpfen von 1 Theil Anilin und 50 Theilen Wasser (erwärmt in einer flachen Schale) ausgesetzt, wodurch das Bild braun hervortritt. Um diese Farbe weiter zu entwickeln, bringt man das Papier in einen geschlossenen, mit Wasserdämpfen gesättigten Raum von 24—30 Grad C. durch ungefähr 2 Stunden; die Linien erscheinen schwarz auf grünem Grunde. Man wäscht schliesslich in verdünntem wässerigen Ammoniak (1 Theil Salmiakgeist und 6 Theile Wasser). Die Bedingungen zur Entwickelung von Anilinschwarz sind die Chlorwasserstoffsäure aus dem Kochsalz, Chromsäure und Vanadinsäure.

Das Verfahren hat nur theoretisches Interesse und fand keine praktische Verwendung.

---

1) Phot. Mitth. 1885. Bd. 21. S. 312.

2) Phot. Corresp. 1898. S. 493.

ZWEIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

ITTERHEIM'S NEGROGRAPHISCHES LICHTPAUSVERFAHREN.

(SCHWARZE LINIEN AUF WEISSEM GRUNDE.)

Im Jahre 1880 liess L. von Itterheim in Wien ein originelles Lichtpausverfahren mittels Chromgummi patentiren[1], welches Linien in unvergänglicher Schwärze auf weissem Papier gibt; es werden nach einer Zeichnung direct positive Copien erhalten. Der Process ist billig und leicht auszuführen und ist einer der vorzüglichsten Lichtpausprocesse, welche existiren. Der Erfinder liess sein Patent verfallen, verliess wegen unangenehmen Privatverhältnissen Wien, woselbst mehrere andere Lichtpauser das Verfahren geschäftlich ausüben.

Das Princip der Negrographie ist folgendes:

Es wird Papier mit Gummi und Kaliumbichromat präparirt. Dasselbe wird unter der zu copirenden Pause belichtet und hierauf zur Entwickelung in Wasser gelegt. Durch das Waschen der Lichtpause im Wasser wird von den vor der Lichteinwirkung geschützt gewesenen Stellen das lichtempfindliche Präparat entfernt, an diesen Stellen das Papier blossgelegt und zur Aufnahme von fetter Schwärze, fetter Farbe oder dergleichen geeignet gemacht.

Wenn daher jetzt die ganze Fläche mit einer fetten Schwärze oder Harzfarbe bestrichen, und das Papier hierauf in einem schwach gesäuerten Bade gewaschen wird, so bleibt die fette Schwärze oder Harzfarbe nur an den früher blossgelegten Stellen haften, während die übrigen geschwärzten Stellen sammt den daselbst befindlichen von der Lichteinwirkung veränderten Substanzen reingewaschen werden.

---

1) Deutsches Reichspatent Nr. 10443 vom 24. Februar 1880. — **Eugen Gay** beschrieb dieses Verfahren 17 Jahre später als neu (Phot. Chronik. 1897. S. 228), ebenso hatte A. Fisch in seinem Buche „Photographie au charbon" die **Itterheim**'sche Negrographie unter Verschweigung der Provenienz beschrieben (vergl. **Eder**, Phot. Corresp. 1897. S. 230).

Zur Ausübung des Verfahrens geht man folgendermassen vor:

Es wird ein gut geleimtes, glattes (keineswegs rauhes!) Zeichenpapier im dunkeln Raume mit einer Lösung, bestehend aus 25 Theilen arabischem Gummi, 100 Theilen destillirtem Wasser, 7 Theilen doppeltchromsaurem Kali oder Ammoniak und 1 Theil Alkohol bestrichen, und bei mässiger Temperatur getrocknet. Solch präparirtes Papier hält sich, am kühlen und dunkeln Orte aufbewahrt, für längere Zeit brauchbar.

Man nimmt ein Stück dieses präparirten Papieres, in der Grösse der zu reproducirenden Zeichnung (diese Zeichnung muss auf weissem Pauspapier mit kräftigen, vollkommen undurchsichtigen Linien hergestellt sein), legt dieses mit der Zeichnung in einen photographischen Copirrahmen und belichtet bei gedämpftem Lichte beiläufig 5 bis 10 Minuten (ca. 14° vom Vogel'schen Photometer mit Chromatpapier), bringt das Papier in eine Tasse mit reinem, nicht zu kaltem Wasser, und spült das Blatt gut ab, nimmt es, sobald sich die Linien der Zeichnung tief reliefartig zeichnen[1]), aus dem Bade, trocknet mit Fliesspapier die Zeichnung ab und lässt dann das Blatt austrocknen. Sobald das Blatt vollkommen trocken ist, wird dasselbe mit einer Schwärze, bestehend aus 5 Theilen ordinärem Schellack, 100 Theilen absolutem Alkohol und 15 Theilen äusserst fein zerriebener Rebenschwärze (oder besser Lampenruss) mittels eines breiten Pinsels oder Schwammes in dünner Schichte gleichmässig eingeschwärzt und zum Abwaschen in ein Bad, enthaltend 2—3 Proc. Schwefelsäure oder Salzsäure, gebracht; in diesem bleibt das Bild solange liegen, bis sich die Schwärze mittels einer Bürste (oder einem Schwamm oder Baumwollenbausch) leicht herunterreiben lässt. Es treten sodann alle Linien der Zeichnung schwarz auf weissem Grunde hervor, und das gewonnene Bild erhält vollkommen das Aussehen einer guten Autographie. Das Verfahren liefert sehr schöne und haltbare Lichtpausen, welche leicht in beliebiger Grösse hergestellt werden können.

---

1) Die Gummischicht muss genügend dick sein, so dass die copirten Stellen glänzend und mit deutlich erhabener Schichte bedeckt sind. Ist dies nicht der Fall, so entwickelt sich der Grund nicht rein weiss.

DREIUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

EINSTAUBBILDER AUF CHROMATSCHICHTEN.

Sobacchi's Anthrakotypie (Lichtpausen mittels Einstauben auf Gelatine- oder Eiweisspapier).

Bei Sobacchi's Verfahren wird ein Gemisch von Gelatine mit chromsauren Salzen verwendet, welches beim Copiren im Lichte unlöslich wird, während die nicht belichteten Stellen dadurch klebrig werden, dass man es durch kurze Zeit in heisses Wasser taucht. Sie sind dann fähig, aufgestaubte Farbpulver festzuhalten und geben Einstaubbilder in beliebigen Farben auf Papier. Es resultiren positive Lichtpausen auf weissem Grunde.

Im Jahre 1879 beschrieb Dr. Alexander Sobacchi in Lodi in seiner Broschüre „La fotantracografia alla portata di tutti" ein Verfahren zur Herstellung positiver Lichtpausen („Photanthrakographie", wie Sobacchi das Verfahren nennt, oder der „Anthrakotypie", nach G. Pizzighelli).

Später beschrieb auch G. Pizzighelli das Sobacchi'sche Verfahren in der „Photographischen Correspondenz" 1880.

Bereitung des Gelatinepapieres.

Man kann jedes gut geleimte Papier benutzen, am besten eine stärkere Sorte von photographischem Rives- oder Steinbach-Papier. Dieses Papier wird mit Gelatine überzogen.

Man löst 1 g Gelatine in 30 ccm warmem Wasser (40—50 Grad C.) und filtrirt durch Leinwand.

Das zu gelatinirende Papier wird in eine mit gewöhnlichem Wasser gefüllte Tasse getaucht, die gut geweichten Bogen werden nun auf horizontale Glasplatten gelegt, mit einem Stück Kautschuktuch oder Wachstaffet bedeckt und durch Streichen mittels eines Quetschers (wie beim Pigmentdruck) das zwischen Papier und Platte vorhandene Wasser sowie jede Luftblase ausgequetscht. Hierauf werden die Ränder des Papieres auf ca. 1 cm rundherum aufgebogen und die warme, blasen-

freie Gelatinelösung wird nun längs des einen Randes des Papieres aufgegossen, auf dem ganzen Bogen ausgebreitet und nach dem Erstarren der Gelatineschicht vorsichtig von der Platte abgehoben und auf ein Spagatgitter zum Trocknen gelegt. Haben selbe auf dem Spagatgitter einen Theil ihrer Feuchtigkeit verloren, so können sie ohne Gefahr des Zerreissens zum vollständigen Trocknen aufgehängt werden.

Man rechnet auf 1 qcm Papieroberfläche 0,062 ccm Gelatinelösung.

Die präparirten Gelatinepapiere lassen sich beliebig lange unverändert aufbewahren.

Sensibilisirung des Papieres.

Zur Sensibilisirung dient eine Lösung von 4 g doppeltchromsaurem Kali in 100 ccm Wasser, worin jeder Gelatinebogen durch Eintauchen ca. 1—2 Min. lang sensibilisirt. Während des Badens sollen die Bogen öfters umgewendet und mit einem Haarpinsel von den adhärirenden Luftblasen befreit werden. Hierauf wird in der Dunkelkammer zum Trocknen aufgehängt; für feinere Arbeiten kann zur Erzielung einer glatten Oberfläche des sensibilisirten Papieres dasselbe nach dem Baden mit der Gelatineseite nach unten auf eine sehr reine und mit Talk eingeriebene Glasplatte nach Art von Pigmentpapier (s. dieses im nächsten Hefte) aufgequetscht, getrocknet und herabgezogen werden.

Die sensibilisirten Bogen lassen sich, gut verwahrt, über eine Woche aufbewahren.

Copiren des Bildes.

Die Expositionszeit richtet sich, wie selbstverständlich, nach der Dicke des Papieres, auf welchem die Zeichnung ausgeführt ist, und nach den jeweiligen Lichtverhältnissen. Im Allgemeinen lässt sich sagen, dass bei Glaspositiven in der Sonne 12—15, bei Papierpositiven auf Pauspapier 20—25, bei solchen auf dickem Papier 40—60 Secunden genügen werden; im zerstreuten Lichte dauert das Copiren jedenfalls länger. Sobald das Bild schwach sichtbar, lichtgelb auf bräunlichem Grunde erschienen ist, muss die Exposition abgebrochen werden. Im Uebrigen ist Ueberexposition weniger nachtheilig als Unterexposition.

Entwickelung des Bildes.

Die copirten Bilder werden in eine Tasse mit kaltem Wasser gelegt; von Zeit zu Zeit wird das Wasser gewechselt, sofern es sich durch das gelöste Chromatsalz zu stark gelb gefärbt haben sollte.

Behufs Entwickelung wird jedes Bild für sich aus dem kalten Wasser genommen, etwas abtropfen gelassen und rasch in eine Tasse

mit lauwarmem Wasser von ca. 28—30 Grad C. auf eine, höchstens zwei Minuten getaucht; hierbei tritt die Erscheinung ein, dass die durch die Linien der Zeichnung vor Lichteinwirkung geschützt gewesenen Bildpartien, welche bereits im kalten Wasser reliefartig hervorgetreten sind, sich etwas erweichen und klebrig werden.

Der Bogen wird nun aus dem lauwarmen Wasser genommen und auf eine ebene Unterlage gelegt und entweder mittels Saugpapier oder durch Abtupfen mittels eines weichen Lappens und Darüberrollen einer mit Rehleder überzogenen Walze von der überschüssigen Feuchtigkeit befreit.

Die vorher feinst geriebene Staubfarbe wird jetzt durch ein feines Gazesieb auf das Blatt gestreut und mittels eines weichen Marderpinsels durch kreisförmige Bewegungen über die Linien der Zeichnung geführt. Bei dieser Operation adhärirt die Staubfarbe an den Linien der Zeichnung, und indem sie selbe färbt, während der Papiergrund unverändert bleibt, erscheint ein positives Bild auf lichtem Grunde. Gewöhnlich tont der Papiergrund auch etwas. Dieser Ton, sofern er nicht von Untercopirung herrührt, schadet aber gar nicht, denn beim später erfolgenden Waschen wird er ohnehin vollständig entfernt.

Nach vollendetem Einstauben wird das Bild an einem warmen Orte getrocknet (im Sommer an der Sonne, im Winter beim Ofen). Dies geschieht zu dem Zwecke, um die Gelatine etwas mehr zu erweichen, so dass sie die nur lose adhärirenden Farbtheilchen durch oberflächliche Schmelzung in sich einschliesst. Die Temperatur soll nicht über 60 Grad C. steigen, da sonst die Gelatineschicht vom Bogen abfliessen würde. Nach dem vollständigen Trocknen werden die Copien in kaltes Wasser getaucht, und wenn sie sich darin flach gelegt haben, auf eine ebene Unterlage gebracht und mit einem nassen, weichen Schwamme von der überflüssigen Farbe befreit. Treten bei dieser Operation die Linien rein und gleichmässig gefärbt vom weissen Grunde hervor, so wird das Bild zum Trocknen aufgehängt und kann als vollendet betrachtet werden. Sollte aber stellenweise die Farbe nicht adhärirt haben, so kann die Operation des Einstaubens wiederholt werden und zwar so oft, bis das erhaltene Resultat ein befriedigendes geworden. Bei einigen Farben wird man immer genöthigt, die Einstauboperation zu wiederholen.

Ursachen des schlechten Anhaftens der Farbe können sein: Beschaffenheit der Farbe; Uebercopirung bei nicht ganz undurchsichtigen Linien der Originalzeichnung; zu altes Papier; ungleiche Leimung des Papieres, wodurch stellenweise durch Einsaugung der Gelatine in den Papierstoff oberflächlich die Schicht etwas dünner geworden ist.

Gegen den ersten und vierten Fehler hilft öftere Wiederholung der Einstauboperation, gegen den zweiten und dritten dasselbe, jedoch mit Erhöhung der Wassertemperatur bis 40 Grad, 50, ja sogar 60 Grad C.

Sollte man nicht Zeit haben, die Bilder an einem und demselben Tage zu copiren und zu entwickeln, so kann letztere Operation auf beliebig lange Zeit hinausgeschoben werden, nur müssen die Bilder im kalten Wasser vollständig vom löslichen Chromsalze befreit und dann getrocknet aufbewahrt werden.

Zum Einstauben können alle jene Farben benutzt werden, welche auf die Gelatine keine gerbende Wirkung ausüben und lichtbeständig sind. Für schwarze Strichzeichnungen ist der gewöhnliche Flammenruss die geeignetste Farbe. Derselbe kann aber auch durch fein gepulverte Holzkohle ersetzt werden. Auch andere Farben hat man mit recht gutem Erfolge verwendet, so z. B. Graphit, Ultramarinblau, Ultramaringrün, Sepia, Zinnober, Gold- und Silberbronce. Weisse Staubfarben eignen sich weniger zum Einstauben auf schwarzem Grunde, da sie zu wenig decken und die Zeichnung statt weiss nur grau erscheint.

(Ein Uebelstand der Anthrakotypie liegt darin, dass die gelatinirten Papiere sich von selbst nach dem Trocknen aufrollen und sehr schwer flach gelegt werden können; dieser Umstand ist so störend, dass man andere Lichtpausmethoden in der Praxis vorzieht.)

Lichtpausverfahren mittels Einstauben auf Chromatalbumin.

Colonel de St. Florent theilt im Bulletin de la Soc. franç. 1886, S. 182[1]) ein Lichtpausverfahren mit, um Zeichnungen mit schwarzen Linien auf weissem Grunde zu erhalten, welches sehr ähnlich der Anthrakotypie ist. Man lässt Albuminpapier auf Kaliumchromatlösung (1 : 10) sensibilisiren (durch Schwimmen auf der Rückseite), belichtet unter einer Zeichnung, wäscht mit ganz schwach ammoniakalischem Wasser, wodurch die nicht vom Licht getroffenen Stellen klebrig werden und ein aufgestaubtes Farbenpulver festhalten. Fixirt wird mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 10), wodurch die Chromsalze entfernt und das vom Licht nicht veränderte Albumin coagulirt wird.

1) S. auch Phot. Wochenbl. 1886. S. 363.

VIERUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

HERSTELLUNG VON EINSTAUBBILDERN AUF HYGROSKOPISCHEN ZUCKERHALTIGEN CHROMATSCHICHTEN.

Verschiedene photographische Methoden der Bilderzeugung, sowohl auf Papier, Glas, als auf Porcellan (darunter auch eingebrannte Emailbilder), lassen sich dadurch herstellen, dass man solche lichtempfindliche Schichten herstellt, welche unter dem Einflusse des Lichtes die Eigenschaft besitzen, Feuchtigkeit aufzunehmen und ihre ursprüngliche Klebrigkeit zu verlieren. Bringt man dann trockene feine Farbenpulver oder Emailstaub darauf, so haften diese nur an gewissen Bildstellen und geben ein „Einstaubbild“.

Ueber die hierher gehörigen Eigenschaften gewisser lichtempfindlicher Eisenverbindungen (z. B. Ferricitrat, Eisenchlorid und Weinsäure) wurde bereits im Capitel XX, S. 207 berichtet. Es bleiben hier noch die lichtempfindlichen Gemische von chromsauren Salzen mit Zucker, Honig, Eiweiss u. s. w. zu erwähnen, welche ihre Hygroscopicität und die damit verbundene Klebrigkeit im Lichte rasch verlieren und eine viel häufigere Anwendung fanden, als die sich analog verhaltenden lichtempfindlichen Eisensalze.

Nachdem Garnier und Salmon in Frankreich im Jahre 1858 die Eigenschaft des citronensauren Eisenoxydes entdeckt hatten, im Lichte nicht nur eine geringere Löslichkeit anzunehmen, sondern auch seine Klebrigkeit und hygroscopischen Eigenschaften zu verlieren, verfolgten sie die analogen photochemischen Reactionen und entdeckten 1859, dass ein Gemisch von Ammoniumbichromat, Zucker und Albumin ähnliche Eigenschaften besitze. Sie benutzten eine Mischung von 30 g Zucker, 30 g Wasser und $7^1/_2$ g Ammoniumbichromat nebst 10 g Albumin; das damit überzogene Papier wurde getrocknet, unter einem Positive belichtet, mit Elfenbeinschwarz eingestaubt, dann mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure gewaschen. Das schwarze Pulver bleibt sehr lose am Papier haften (und kann mittels Gummilösung befestigt werden). Obschon diese Methode keine Halbtöne der Bilder gab, so erhielten

die Erfinder dennoch von der Pariser Photographischen Gesellschaft im Jahre 1859 den zweiten Preis des vom Herzog de Luynes seit 1856 ausgeschriebenen Preises auf ein unvergängliches Copirverfahren. (Den ersten Preis hatte Poitevin, den dritten Pouncy für ihre Kohle-Verfahren erhalten[1]) (s. Heft 14 dieses „Handbuch").

Im Juli 1864 beschrieb J. B. Obernetter in „Bollmann's Photogr. Monatsblättern" 1864. S. 52 (Juli-Heft) zwei Methoden zur Herstellung von Kohlebildern mittels des Einstaubprocesses und zwar 1. mit citronensaurem Eisenoxyd (s. S. 209) und 2. mit Gummi und Chromaten. Obschon bei diesem letzteren Processe die Präparation des Papieres mittels Gummi, Honig oder Glycerin und Ammoniumbichromat, sowie das Trocknen, Belichten unter einem Positive und Einstauben mit Lampenruss (oder Cassius-Goldpurpur) ganz analog wie bei dem Garnier-Salmon'schen Verfahren vorgenommen wurde, so findet sich dennoch eine wesentliche Verbesserung darin, dass er das mit Lampenruss eingestaubte Papier zuerst mit einer Collodionschicht überzog, wodurch das eingestaubte Pulver festgehalten wurde; erst hierauf wurde in Wasser gewaschen, das Collodionhäutchen, welches das Pulver sehr festhält, abgelöst und neuerdings auf gelatinirtem Papier aufgetragen. Dadurch wird verhindert, dass Einzelheiten des Bildes beim Waschen verloren gehen.

Auch Julius Leth in Wien theilte im August 1864 in der „Photographischen Correspondenz" (Bd. 1, S. 37) sein Verfahren über Herstellung von Kohlebildern, sowie Emailbilder mittels des Einstaubverfahrens mit. Er löste 3 Theile Gummi arabicum in 72 Theilen Wasser und mischte 1,2 Theile Kaliumbichromat gelöst in 6 Theilen einer Honiglösung (bereitet 1 Theil Honig und 3 Theile Wasser) dazu. Das filtrirte Gemisch wurde auf eine erwärmte Glasplatte aufgetragen, der Ueberschuss ablaufen gelassen, und über einer Spiritusflamme bei mässiger Wärme getrocknet. Man exponirt unter einem Glaspositiv (15—90 Secunden in der Sonne, 2—15 Minuten im Schatten) und entwickelt dadurch, dass man die exponirte Platte mit einer trockenen, feingepulverten Farbe bedeckt, welche an allen vom Lichte nicht getroffenen Stellen haftet; der Ueberschuss des Farbepulvers wird mit einem Pinsel entfernt und es bleibt eine positive Copie sichtbar. Hierauf übergiesst man mit Rohcollodion, trocknet, legt die Platte in verdünnte Salpetersäure (1 : 4) bis die gelbe Farbe verschwunden ist, wäscht mit Wasser und schliesslich in Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt ist. Man trocknet nur die Ränder der das Bild

1) Bull. Société franç. Phot. 1859. S. 149.

tragenden Collodionhaut, hebt dieselbe ab, wonach sie frei im Wasser schwimmt und auf einem mit Kleister bestrichenen Papier aufgefangen wird. Solche Bilder zeigen hübsche Halbtöne.

Diese Methode der Herstellung positiver Bilder (Kohlebilder, Einstaubbilder) auf Papier hat sich nicht eingebürgert, sondern wurde durch den gewöhnlichen Pigmentdruck (Kohleverfahren mit Gelatine und Chromaten) verdrängt. Auch die von Leth vorgeschlagene Uebertragung derartiger Bilder auf Holzstöcke zum Zwecke der Photoxylographie (s. Martin's „Emailphotographie“, 1872. S. 333) ist nicht auf die Dauer in Anwendung gekommen.

Dagegen hat dieses Einstaubverfahren bei Anwendung von gepulverten Emailfarben (Schmelzfarben auf Porcellan) eine vollkommene Ausbildung und häufige Anwendung erfahren zur Herstellung eingebrannter Emailbilder.

Herstellung von Duplicatnegativen mittels des Einstaubprocesses.

Das Einstaubverfahren hat J. B. Obernetter ausgearbeitet zur Herstellung von Duplicatnegativen oder verkehrten Copienegativen für Lichtdruck, indem er derartige Einstaubbilder mittels Graphitstaub herstellte und dann auf Glasplatten übertrug. Er erhielt für dieses Verfahren im Jahre 1874 die goldene Medaille der Wiener Photographischen Gesellschaft[1]), da sich hiermit Negative vollkommen vervielfältigen lassen und die Copienegative ebenso gute Abdrücke geben wie die Originalplatten.

Obernetter beschreibt sein Verfahren a. a. O. folgendermassen. Eine neue geputzte Spiegelscheibe wird mit folgender Lösung (wie beim „Collodioniren“) übergossen: 4 g Dextrin, 5 g weisser Zucker, 2 g Ammoniumbichromat, 100 g Wasser und 2—8 Tropfen Glycerin[2]); diese Lösung wird filtrirt und hält sich einige Tage lang.

Man übergiesst die Glasplatte damit, lässt den Ueberschuss an einer Ecke ablaufen und trocknet in einem Trockenofen wagrecht bei 40 bis 60 Grad R. Nach 5—10 Minuten ist die Lösung spiegelglatt getrocknet. Noch warm exponirt man in einem Copirrahmen unter einem Negative im zerstreuten Lichte 5—15 Minuten. Die Expositionszeit ist die richtige, wenn das Bild schwach sichtbar wird. Nach dem Exponiren legt man die Platte wieder in den Trockenofen, bis sie etwas wärmer als die Luft in dem Operationslocale ist. Hierauf legt man sie in einem

1) Phot. Corresp. 1874. S. 2, 8 und 29. — Ueber Einstaubverfahren vergl. auch Eder's Jahrbuch f. Phot. für 1892. S. 63 und 1893. S. 501.

2) Der Glycerinzusatz wird je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft verändert; im Sommer bei feuchter Witterung kann er ganz wegbleiben, im Winter sind 8 Tropfen nöthig.

nicht zu hellen Zimmer auf ein Blatt weisses Glacépapier, taucht einen feinen Staubpinsel in feinst geschlemmten sibirischen Graphit und reibt denselben vorsichtig auf der Platte auseinander; durch leichtes Anhauchen lässt sich das Annehmen des Graphits beschleunigen. Ist die gewünschte Kraft erzielt, so staubt man vollständig ab (es muss das Bild nunmehr schön sichtbar sein). Man übergiesst jetzt mit $1^1/_2$ bis 2 Proc. Wolle enthaltendem Rohcollodion, schneidet nach dem Erstarren desselben die Ränder mit einem scharfen Messer ein und legt es in gewöhnliches Wasser. Nach 2—5 Minuten hat die Collodionhaut mit dem Bilde sich vom Wasser abgelöst; diese wird nun sogleich unter dem Wasser auf eine Glasplatte gelegt, mit dieser herausgehoben und zum Schutze gegen Verletzungen mit einer dünnen Gummilösung (1 : 50) übergossen; man lässt freiwillig an der Luft trocknen und firnisst mit Negativlack. Die so hergestellten Copien sind äusserst zart und reich an Halbtönen. Mittels dieser Methode können auch Glasstereoskopen hergestellt werden. — J. B. Obernetter arbeitete diese Art des Einstaubverfahrens auch für Emailphotographie aus (Phot. Corresp. 1874. S. 29).

H. W. Vogel, sowie E. Vogel (Taschenbuch d. prakt. Phot. 1896. S. 189) geben folgende Vorschriften zur Ausübung des Staubverfahrens:

Lösung I: 80 g Gummi arabicum, 200 g Zucker, 40 ccm Honig, 200 ccm destill. Wasser, 30 ccm Alkohol (96 proc.).

Die Lösung wird durch Einstellen der Flasche in warmes Wasser beschleunigt. Der Alkohol darf erst zugefügt werden, nachdem alles gelöst ist. Zu dieser Lösung fügt man bei feuchtem Wetter 20—30, bei trocknem Wetter 30—40 Tropfen Glycerin.

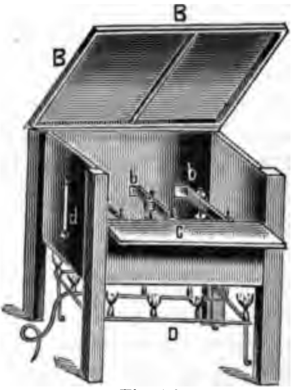


Fig. 77.

Lösung II: 20 g Ammoniumbichromat, 200 ccm destillirtes Wasser.

Beide Lösungen sind getrennt unbegrenzte Zeit haltbar.[1]) Zum Gebrauch mischt man 20 ccm Lösung I, 40 ccm Lösung II und 60 ccm destillirtes Wasser, erwärmt auf 50 Grad C. und filtrirt zweimal.

Mit dieser Mischung übergiesst man bei gelbem Licht oder Lampenlicht eine reine, mit verdünntem Wasserglas (1 : 50) eingeriebene und nach dem Trocknen gut abgestäubte Glasplatte (am besten Spiegelglas). Die überschüssige Lösung lässt man ablaufen und kann sie nach dem Filtriren wieder benutzen. Hierauf trocknet man die Platte auf einem Nivellirgestell in möglichst wagerechter Lage, indem man sie mit einer Gas- oder Spirituslampe auf 50—60 Grad C. erwärmt. Grössere Platten trocknet man besser in einem Trockenschrank; das Trocknen geht in demselben gleichmässiger und sicherer vor sich. Fig. 77 zeigt die Einrichtung eines derartigen Schrankes.[2]) Derselbe besteht aus einem Holzkasten mit Eisenblechboden, unter welchem einige

1) Die gemischte Lösung hält sich einige Tage, sie ist unbrauchbar, sobald sie braun geworden ist.

2) Nach Husnik, Das Gesamtgebiet des Lichtdrucks.

Gas- oder Spiritusbrenner *D* angebracht sind. Der Deckel *B* ist mit schwarzem Zeug bespannt, durch welches die Feuchtigkeit entweichen kann. Die Vorderwand *C* des Kastens ist herausklappbar, um das Innere desselben leichter zugänglich zu machen; bei geschlossenem Deckel wird sie durch letzteren festgehalten. In dem Kasten sind einige mit Stellschrauben versehene Eisenstäbe *b b* angebracht. Durch ein Loch in der Seite des Kastens kann ein Thermometer *d* eingeschoben werden, so dass man, ohne den Kasten öffnen zu müssen, jederzeit bequem die Temperatur ablesen kann.

Die zu trocknenden Platten werden in dem erwähnten Kasten mittels der oben erwähnten Stellschrauben unter Zuhilfenahme einer Dosenlibelle genau horizontal eingestellt. Dann werden sie herausgenommen, wie oben angegeben, mit der lichtempfindlichen Lösung übergossen und dann wieder möglichst genau auf dieselbe Stelle gelegt. Der Deckel wird dann vorsichtig (um das Herabfallen etwaiger Staubpartikelchen zu vermeiden) geschlossen. Das Trocknen dauert ungefähr 10 Minuten. Staub ist hierbei sorgfältig zu vermeiden.

Nun belichtet man sofort unter einem Negativ 4—15 Minuten, je nach der Dichtigkeit des Negativs und der Helligkeit (unter einem normalen, klaren Negativ bis zu Grad 16 des unter „Pigmentdruck" beschriebenen Photometers). Die belichtete Platte, auf der das Bild schwach sichtbar sein muss, wird in einem halbdunkeln Zimmer (oder bei Lampenlicht) auf ein weisses Blatt Papier gelegt und mittels eines weichen Pinsels mit Graphitpulver[1]) eingestäubt. Bei langer Belichtung und feuchtem Wetter ist es vortheilhaft, die Platte vor dem Einstäuben auf kurze Zeit in den Trockenschrank zu bringen oder über einem Gasbrenner anzuwärmen, um einen grossen Feuchtigkeitsgehalt derselben zu vermeiden. Zu feuchte Platten verschmieren leicht beim Einstäuben.

Man vertheilt den Graphit auf der Platte ohne Druck mit möglichst leichter Hand, bis das Negativ in gewünschter Kraft erschienen ist. Dann staubt man das überschüssige Pulver ab, übergiesst die Platte in der unten beschriebenen Weise mit zweiprocentigem Rohcollodion, schneidet nach dem Erstarren desselben die Ränder ein und legt die Platte in eine Schale mit Wasser. Nach kurzer Zeit löst sich die Collodionhaut ab und wird auf einer reinen Glasplatte unter Vermeidung von Luftblasen aufgefangen[2]), herausgenommen und getrocknet. Nach vollständigem Trocknen wird lackirt.

Nimmt die Platte beim Einstauben kein Graphitpulver an, so war sie entweder zu lange belichtet, oder die Lösung enthielt zu wenig Glycerin. Bleibt das Graphitpulver an der ganzen Platte hängen, so war dieselbe zu kurz belichtet oder die Lösung enthielt zu viel Glycerin. Längere Belichtung gibt harte, kürzere weiche Negative.

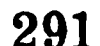
Um Staubnegative herzustellen, welche nicht abgezogen und auf eine andere Glasplatte übertragen zu werden brauchen, benutzt man nachstehende Vorschrift: 300 ccm destillirtes Wasser, 2 g Gelatine, 4 g Gummi arabicum, 16 g Traubenzucker, 8 g Ammoniumbichromat, 2 ccm Alkohol (96 proc.), 20—30 Tropfen Glycerin.

Die Substanzen werden in der angegebenen Reihenfolge gelöst. Die Gelatine löst sich nur in der Wärme; man stellt deshalb die Lösung in ein ungefähr 60 Grad warmes Wasserbad. Nach vollständiger Lösung wird sorgfältig filtrirt und die Platte

---

1) Man benutze „prima feinst geschlämmten, sibirischen Graphit", zu beziehen von Johann Faber in Nürnberg.

2) Wünscht man ein Negativ in richtiger Stellung, so muss die Collodionhaut vor dem Auffangen umgedreht werden.



in der oben angegebenen Weise mit der Lösung überzogen und getrocknet. Das Belichten und Einstauben geschieht ebenfalls in gleicher Weise.

Sobald das Negativ genügende Kraft bekommen hat, legt man es zur Entfernung der Chromsalze in eine Schale mit 50procentigem Alkohol, welchen man einmal wechselt. Dann lässt man das Negativ trocknen und lackirt.

Das Staubverfahren erfordert viel Uebung, gibt aber Negative von ausgezeichnetem Charakter.

Das Einstaubverfahren Obernetter's zur Erzeugung verkehrter Duplicatnegative hat in den letzten Jahren seine Bedeutung für die Praxis verloren, weil man theils weit sicherer und schneller zum Ziele führende Methoden gegenwärtig anwendet, z. B. Herstellung von directen Duplicatnegativen (verkehrt oder richtig) mittels Obernetter's späterer Methode (Bromsilbergelatinetrockenplatten, Exponiren, Entwickeln, Behandeln mit Chromsäure, nochmals Entwickeln und Fixiren; s. Bd. III dieses „Handbuch") oder Herstellung von Pigmentdiapositiven und Contact- oder Camera-Negativen mittels des nassen oder Trocken-Verfahrens (s. Heft 14 dieses „Handbuch").

FÜNFUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

COPIRPROCESS MIT KUPFERSALZEN.

I. Photographische Bilder auf metallischen Kupferplatten.

Wir haben bereits im Bd. I, Abth. I, S. 171 unseres „Handbuchs" lichtempfindliche Kupferverbindungen beschrieben und im II. Band S. 56 und 113 erwähnt, dass sich auf jodirten, chlorirten oder bromirten Kupferplatten Lichtbilder nach Art der Daguerreotypen (durch Entwickelung mit Quecksilberdampf) herstellen lassen.

Es lassen sich jedoch auch photographische Bilder auf Kupferplatten ohne Entwickelung herstellen, die wir etwas genauer beschreiben wollen, da sie vielleicht künftighin Verwerthung finden könnten.

Setzt man eine Kupferplatte den Dämpfen von Salzsäure aus, so nimmt sie eine leichte Färbung an, als ob sie sich mit einem weissen Schleier bedeckt hätte. In diesem Zustande ist sie mit Kupferchlorür bedeckt und wird vom Lichte rasch geschwärzt (Becquerel, La lumiere. II, 68). Aehnlich verhalten sich mit Salzsäure abgeriebene und mit Wasser abgespülte Kupferplatten.

War die Platte vor dem Dämpfen mit Salzsäure durch Erhitzen oberflächlich oxydirt (bis zur Gelbfärbung), so wird sie sehr empfindlich. Gegen Brom und Joddämpfe verhält sich Kupfer ähnlich (Becquerel).

Wird eine Kupferplatte in eine saure Lösung von Kupferchlorid getaucht, abgetrocknet und unter einem Negative belichtet, so erhält man ein feines Bild, das sich aber nicht fixiren lässt. Aehnlich verhält sich eine (mit $CuBr_2$, $FeBr_3$ oder Bromwasser) bromirte Kupferplatte, die noch lichtempfindlicher als die chlorirte ist; das Bild lässt sich hier mit Fixirnatron oder Kochsalz fixiren. — Eine jodirte Kupferplatte ist viel unempfindlicher als beide vorigen; das Fixiren gelang nicht. Ein eigenthümliches Verhalten zeigen die belichteten Kupferjodürplatten gegen verdünnte salpetersaure Quecksilberoxydlösung, die zugleich schwefelsaures Ammoniak enthält. Die nicht belichteten Partien werden darin ziegelroth, während die belichteten die Farbe des Quecksilberjodürs annehmen (Renault, Phot. Mitth. 1864. Bd. 1. S. 147. Aus

Bull. Soc. franç.). — Kupferfluorür, durch Eintauchen von Kupferplatten in Kupferfluorid dargestellt, ist ebenfalls lichtempfindlich (Renault).

Der Vollständigkeit halber erwähnen wir, dass man vor einigen Jahren in Frankreich nicht ohne Erfolg versuchte, schwache Copien auf chlorirten Kupferplatten als Vorlage beim Graviren und Stechen in Kupfer zu benutzen.

II. Photographische Bilder mittels Kupfersalzen auf Papier.

Kupferchlorid in Collodion gelöst, auf Papier ausgebreitet und von der Rückseite her angefeuchtet, gibt unter einem Negative positive Abdrücke (Renault, in Roth's Fortschr. d. Phot. 1868. S. 31). Nach Balsamo soll eine Lösung von Salzsäure mit Phosphor gesättigt und mit essigsaurem Kupfer versetzt, und dann auf Papier aufgetragen, im Lichte grau werden; setzt man es dann Schwefelwasserstoffdämpfen aus, so sollen nur die im Lichte veränderten Stellen verändert werden. Das Bild wird durch eine Lösung von Wismuthnitrat hervorgerufen und fixirt. (Aus Phot. News. Kreutzer's Zeitschr. 1862. Bd. 6. S. 78.)

Von allen Copirprocessen mit Kupfersalzen gibt bloss der von J. B. Obernetter erfundene brauchbare Resultate; er beruht auf der Lichtempfindlichkeit eines Gemisches von Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier, wobei allerdings zuerst das Eisensalz im Lichte zersetzt wird und das Kupfersalz erst in zweiter Linie durch das letztere verändert wird.

Bei dem von J. B. Obernetter im Jahre 1864 erfundenen und veröffentlichten Copirprocesse ohne Silber wird ein Gemenge von Kupferchlorid, Eisenchlorid und sehr verdünnter Salzsäure auf Papier aufgetragen und dem Lichte ausgesetzt und bildet Eisenchlorür. Dieses hat die Eigenschaft, beim Baden mit Rhodankalium das Kupferchlorid in Kupferrhodanür zu verwandeln, welches an den vom Lichte getroffenen Stellen als weisser Niederschlag entsteht. Durch Ferridcyankalium wird das weisse Kupferrhodanür in rothes Ferrocyankupfer verwandelt.

Obernetter liess Papier auf einer Lösung von 1000 Theilen Wasser, 13 Theilen Eisenchloridlösung (spec. Gewicht 1,53—1,6), 100 Theilen krystallisirtes Kupferchlorid und 12 Theilen concentrirter Salzsäure während 2 Minuten schwimmen, hängte zum Trocknen auf und belichtete unter einem Negative. Um das nach dem Copiren fast unsichtbare Bild[1]) zu fixiren und sichtbar zu machen, legt er das Papier mit der

1) Die nach Obernetter's Methode mit Kupferchlorid und Eisenchlorid auf Papier erzeugten Lichtbilder verschwinden nach 24 Stunden so vollkommen, dass

Bildseite auf eine Mischung von 1000 Theilen Wasser, 8—12 Theilen Rhodankalium, einem Theile concentrirter Schwefelsäure und 10—20 Theilen der obigen Kupferlösung; nach 3—4 Minuten Schwimmdauer taucht man unter (5—30 Minuten). Man wäscht in Wasser (eine Stunde). Das Bild ist nun in Form von weissem Kupferrhodanür am Papier und kann gefärbt werden:

1. Entweder mit Ferridcyankaliumlösung (6—12 proc.), worin rothe Bilder von Ferrocyankupfer entstehen; man wäscht mit Wasser gut und bringt in eine Lösung von 200—300 Theilen Wasser, 100 Theilen Eisenvitriol, 40 Theilen Eisenchlorid, 80 Theilen Wasser, worin die Farbe allmählich violett bis schwarz wird (es entsteht hierbei in Folge der Reaction der Eisensalze Berlinerblau); bei sehr langer Einwirkung wird die Farbe grünlichschwarz, kann aber durch darauffolgendes Behandeln mit Bleiessig (basisch essigsaures Blei) in ein sehr schönes Purpurviolett übergeführt werden. Um den Bildern das Aussehen von Eiweissbildern zu geben, liess sie Obernetter nach dem Trocknen auf Eiweiss schwimmen.
2. Oder man bringt die Bilder in eine ammoniakalische Kaliumhypermanganatlösung, worin ein braunes Bild entsteht (Ausscheidung von Manganoxyd an den Bildstellen).
3. Oder man behandelt mit Silbernitratlösung, wobei sich an den belichteten Stellen dunkles metallisches Silber niederschlägt.

Diese Methode — obschon sie brauchbare, mitunter ganz hübsche Copien liefert — fand niemals Eingang in die Praxis, weil den Bildern Brillanz und Feinheit der Zeichnung mangelt.

---

ohne Schaden ein anderes Bild darauf copirt werden kann; es muss also kurz nach der Belichtung mit Rhodankalium fixirt werden. Es soll sich dabei nach Obernetter das anfangs secundär entstandene Kupferchlorür mit dem Eisenchlorid in Kupferchlorid und Eisenchlorür wieder rückverwandeln. Nach des Verfassers Ansicht aber geschieht dies nicht, sondern es oxydirt sich ganz einfach das Kupferchlorür an der Luft zu Oxydchlorid, welches mit Rhodankalium keine unlösliche Verbindung gibt, sondern löslich bleibt, somit in der Faser nicht fixirt werden kann.

SECHSUNDDREISSIGSTES CAPITEL.

COPIRVERFAHREN MIT QUECKSILBERSALZEN.

Der Lichtempfindlichkeit verschiedener Quecksilberverbindungen wurde bereits im I. Bande (Abth. I. S. 172 und 378) Erwähnung gethan und einige photochemische Reactionen beschrieben, welche unter Umständen zur Ausarbeitung von Copirmethoden führen könnten.

I. Mercurosalze.

Hierher gehört Mercurojodid oder Quecksilberjodür (Hg_2J_2), ein gelbgrünes Pulver, welches im Sonnenlichte so rasch schwarz wird, dass es neben Chlorsilber einen Rang behauptet (Eder, Sitzungsberichte d. K. Akad. Wissensch. Wien. 1885. Bd. 92. Juliheft); es spaltet sich fein vertheiltes metallisches Quecksilber, neben Quecksilberjodürjodid ab (s. Bd. I. Abth. I. S. 172). Man hat auch versucht, mittels Jodquecksilber nach Art des nassen Jodsilber-Collodion-Verfahrens einen Hervorrufungsprocess (mit Pyrogallol u. s. w.) auszuarbeiten (Bd. I. Abth. I. S. 172).

Viele Mercurosalze (Quecksilberoxydulsalze) sind (ähnlich wie das Quecksilberjodür) lichtempfindlich und Namias versuchte Copirverfahren mittels Mercuronitrat, -tartrat und -oxalat auszuarbeiten[1]. Diese Mercurosalze bilden im Lichte basische Salze.

Mercuronitrat, $(Hg_2NO_3)_2 + 2H_2O$, ist in wässeriger Lösung lichtbeständig, auf Papier (am besten mit Arrowroot vorpräparirt[2]) aber bildet es ein entwicklungsfähiges Bild. Man lässt das Papier auf einer 10procentigen Lösung des reinen Mercuronitrates[3]) schwimmen, trocknet, belichtet und entwickelt mit einer Lösung von 3 Thl. Eisenvitriol, 3 Thl. Weinsäure und 100 ccm Wasser, welche Flüssigkeit nur

1) Phot. Corresp. 1895. S. 341.

2) Gelatine, Agar-Agar, Albumin bräunen sich mit Mercuronitrat.

3) Gegenwart von Mercurisalzen vermindert die Lichtempfindlichkeit. Die Darstellung von Mercuronitrat beschrieb Namias, Phot. Corresp. 1895. S. 342.

das im Lichte entstandene basische Mercuronitrat, nicht aber das saure Mercuronitrat reducirt (schwärzt). Die Entwicklung gelingt nur dann gut, wenn die Copirdauer völlig getroffen war, sonst entsteht unregelmässige Reduction. — Als Fixirer dient eine 10procentige Lösung von Chlorammonium in Wasser (1—2 Stunden Wirkungsdauer), welche die Mercuroverbindungen in genügend unveränderliches Mercurochlorid überführt. Diese Quecksilberbilder können in Platinbädern platinirt werden.

Basisches Mercurotartrat[1]) ist wesentlich lichtempfindlicher als das gleichfalls lichtempfindliche normale Mercurotartrat ($Hg_2C_4H_4O_6$). Das basische Mercurotartrat schwärzt sich direct am Lichte, liefert aber auch ein latentes entwicklungsfähiges Bild. Am besten wird ein mit Arrowroot vorpräparirtes Papier mit Mercuronitrat (s. oben) sensibilisirt, getrocknet und in ein Bad[2]) von 13 g vollständig neutralem Natriumtartrat, 3—4 g Natriumbicarbonat und 500 ccm Wasser eingetaucht (in der Dunkelkammer). Das Papier ist gelblich. Am Lichte schwärzt es sich, kann aber auch kurz belichtet und mit Eisenvitriol wie das vorhin beschriebene Papier entwickelt und fixirt werden. Am kräftigsten werden die Bilder, wenn man sie vor dem Fixiren in einem Platinbade tont, dann in 5procentiger Kochsalzlösung fixirt; die Bildfarbe ist in diesem Falle braunschwarz. — Mercurocitrat ist weniger empfindlich.

Die photochemische Reaction bei der Zersetzung dieser Mercurosalze im Lichte ist nach Namias keineswegs Reduction bis zum freien metallischen Quecksilber, sondern Bildung eines stark basischen Salzes, gewissermassen einer Verbindung von Quecksilber und Mercurosalz.

Normales Mercurooxalat[3]) färbt sich am Lichte braun nach der Gleichung $Hg_2C_2O_4 = 2\,Hg + 2\,CO_2$. Das frei werdende Quecksilber dürfte sich (nach Namias) mit dem noch unzersetzten Mercurooxalat zu einem braungefärbten basischen Oxalat verbinden. Das nor-

1) Bei Hinzufügung von Weinsäure oder eines weinsauren Salzes zu einer Lösung von Mercuronitrat bildet sich ein weisser krystallinischer Niederschlag von Mercurotartrat ($Hg_2C_4H_4O_6$). Derselbe ist in Wasser nur wenig löslich und ist auch von nur geringer Lichtempfindlichkeit. Eine bedeutend grössere Lichtempfindlichkeit zeigt hingegen das basische Mercurotartrat. Dasselbe erhält man, wenn man aus einer Mercuronitratlösung durch Zusatz von Natrium- oder Kaliumcarbonat zuerst gelbes Mercurocarbonat fällt und dieses dann mit einer concentrirten Lösung von Weinsäure, in einer Menge jedoch, welche zur Umbildung des ganzen Carbonats nicht hinreicht, behandelt.

2) Das Bad kann nur zum Sensibilisiren einiger weniger Blätter gebraucht werden, weil es durch das Mercuronitrat allmählich sauer und dann unwirksam wird.

3) Durch Fällen von Mercuronitrat mit Oxalsäure oder Oxalaten als weisser Niederschlag erhältlich.

male Mercurooxalat lässt sich mit heisser Dextrinlösung emulsioniren und auf Papier auftragen und gibt bei halbstündigem Copiren in der Sonne ein gut wahrnehmbares Bild, das aber nicht fixirt werden kann, wenn man es nicht zuvor entwickelt. Das basische Mercurooxalat ist wesentlich lichtempfindlicher als das normale.

Um das basische Oxalat zu erhalten, wird eine Lösung von Mercuronitrat partienweise einer solchen 10 Proc. von Natriumcarbonat unter Umschütteln zugefügt. Der anfangs entstehende weisse Niederschlag nimmt nach und nach eine immer stärker werdende gelbe Farbe an. Die Menge des Zusatzes an Carbonat lässt sich nicht mit Bestimmtheit angeben, da er von dem grösseren oder geringeren Säuregehalt der Mercuronitratlösung abhängt. Man wird am besten mit dem Carbonatzusatz aufhören, wenn der Niederschlag eine strohgelbe Farbe angenommen hat. Der auf die eben angegebene Art entstandene Niederschlag besteht aus Mercurocarbonat; er veranlasst das Basischwerden des durch die nachfolgende Behandlung erhältlichen Mercurooxalates.

Der erhaltenen wässerigen Mischung wird im Ueberschusse eine Lösung von Ammoniumoxalat zugefügt, gut geschüttelt und die Flüssigkeit durch einige Zeit auf die Siedetemperatur erwärmt.

Wenn ursprünglich nicht zu viel Natriumcarbonat in Verwendung genommen wurde, ist der nun erhaltene Niederschlag vollkommen weiss und bleibt es auch, wenn die Flüssigkeit, in welcher er sich befindet, längere Zeit gekocht wird.

Nach Namias steigert sich die Empfindlichkeit des basischen Mercurooxalates mit der Menge des ursprünglich zugesetzten Natriumcarbonates. Man darf jedoch gewisse Grenzen nicht überschreiten, da man sonst leicht ein Mercurooxalat von grauer Farbe erhält. Im Uebrigen kann man auch dem wenig basischen Mercurooxalat eine grössere Empfindlichkeit verleihen, wenn man die Flüssigkeit längere Zeit kocht und hierauf jede Spur von Ammoniumoxalat durch längeres Waschen des Niederschlages mit warmem, destillirtem Wasser eliminirt.

Das basische Mercurooxalat lässt sich auch auf andere Art, ohne Gefahr, dass ein grauer Niederschlag entsteht, erhalten. Diese Bereitungsart gründet sich auf die Thatsache, dass wenn man einer Lösung von Mercuronitrat, welcher Natriumcarbonat behufs Bildung von etwas Mercurocarbonat zugesetzt wurde, in genügender Menge krystallisirtes Ammoniumnitrat hinzufügt, der anfangs entstandene Niederschlag von Mercurocarbonat sich löst und dass in der Folge das gewünschte Mercurooxalat durch Hinzufügung von Ammoniumoxalat erhalten wird.

Nach dem Zusatze von Ammoniumnitrat bringt man die Lösung zum Kochen und nach einigen Minuten filtrirt man und fügt das Ammoniumoxalat hinzu.

Wiewohl die angegebenen Methoden die Erzeugung eines empfindlicheren Präparates ermöglichen, ist diese Empfindlichkeit jedoch relativ klein und bedarf es daher einer längeren Belichtung, um durch Auscopiren ein Bild zu erhalten. Durch blosses Ancopiren und daraufffolgender Entwicklung lässt sich aber die Belichtungszeit bedeutend herabmindern und erzielt überdies noch den Vortheil, ein direct fixirbares Bild zu erhalten, während beim Auscopiren das Fixiren der blos auscopirten Bilder, wie schon oben erwähnt wurde, nicht möglich ist. Nebenbei erwähnt, lässt sich die ancopirte Copie auch auf physikalischem Wege in der Weise entwickeln, dass man dieselbe durch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde der Temperatur von 100 Grad C. aussetzt; das früher kaum sichtbare, gelblichbraune Bild wird dunkelbraun und verstärkt sich in auffälliger Weise. Viele am ancopirten Bilde unsichtbar gewesene Details treten nach der Erwärmung kräftig hervor. Leider ist die Entwicklung durch Wärme nicht brauchbar, da das Bild nach und nach wieder verblasst und nach einigen Tagen dasselbe Aussehen wie vor der Entwicklung zurückerhält. Das Ausbleichen findet durch Eintauchen des Bildes in Wasser noch rascher statt.

Aus dieser Erscheinung lässt sich folgern, dass das im Lichte entstandene Suboxalat durch die Wärme zersetzt wird und hierbei sich bräunt, dass aber die Zersetzungsproducte sich nach und nach von selbst zur ursprünglichen Verbindung wieder vereinigen.

Die chemische Entwicklung kann man in analoger Weise wie bei den anderen früher erwähnten lichtempfindlichen Mercurosalzen vornehmen.

Der zugesetzte Entwickler enthält 10 g reines Eisenvitriol, 2 g Weinsäure und 1000 ccm Wasser.

Ueber die Copirzeit lassen sich keine genauen Angaben machen, da es schwer wird, immer ein Präparat von gleicher Empfindlichkeit herzustellen. Die Copien wird man als beendet betrachten können, wenn die Schatten auf der Copie deutlich sichtbar werden; 10 Minuten Belichtung bei zerstreutem Lichte werden zumeist genügen. Das Entwickeln wird natürlich bei unaktinischem Lichte vorgenommen. Auch bei dem Mercurooxalat-Papiere entwickelt sich das Bild nicht regelmässig, so dass mitunter weniger belichtet gewesene Theile früher erscheinen als mehr belichtet gewesene. Nach 5—10 Minuten langem Verweilen der Bilder im Entwickler gleichen sich aber die Unregelmässigkeiten vollkommen aus. Die schliessliche Farbe des Bildes ist schwärzlich

braun, jedoch nicht so ansprechend, wie bei den auf Mercuronitraten erzeugten Bildern.

Das Fixiren wird in einer 5procentigen Lösung von Ammonium- oder Natriumchlorid vorgenommen und dauert ein Paar Stunden. Hierbei verwandelt sich das Mercurooxalat in Mercurochlorid, welches im Lichte sich nicht mehr schwärzt. Nach dem Fixiren wäscht man in fliessendem Wasser.

Im Allgemeinen geht das Bild im Fixirbade zurück, was daraut hinzudeuten scheint, dass das Bild nicht allein aus metallischem Quecksilber, sondern auch aus irgend einem basischen, braungefärbten Subsalze (an das Quecksilber gebunden oder auch nicht) bestehe, welches vom Alkalichlorid theilweise angegriffen wird.

Um das Abschwächen im Fixirbade hintanzuhalten und um gleichzeitig der Copie einen schönen Ton zu geben, ist es räthlich, das Fixirbad mit etwas Kaliumplatinchlorür ($^1/_2$—1 zu 1000) und einigen Tropfen Salzsäure zu versetzen, wodurch sich ein dünner Ueberzug von Platin auf dem Bilde bildet. Statt die Platinlösung dem Fixirbade zuzufügen, kann man auch die entwickelte Copie zuerst mit einem Platintonbad (1 : 1000 mit etwas Salzsäure angesäuert) behandeln und dann erst fixiren. In diesem Falle kann das Fixirbad auch concentrirt sein, da die Verplatinirung des Bildes jede Abschwächung verhindert.

Die Tonung mit Platin kann auch auf auscopirte Bilder angewendet werden. Man erhält ein schwach graues Bild, welches in der Fixirlösung nicht mehr verschwindet.

Die auf Mercurooxalat auscopirten Copien kann man verstärken durch Behandlung mit einer sehr verdünnten Lösung von Silbernitrat, mit einer geringen Menge Gallussäure, mit Citronensäure angesäuert und versetzt. Man erhält ein ziemlich intensives Bild, jedoch meist mit nicht ganz reinen Weissen, da ein, wenn auch geringer Silberniederschlag sich gerne an den unbelichteten Stellen absetzt. Die versilberten Bilder lassen sich in einem Alkalichlorid fixiren. Aus dem bisher Gesagten kann man den Schluss ziehen, dass das Mercurooxalat eine nützliche Verwendung in der Photographie finden könnte, wenn ein Verdichtungsmittel gefunden werden könnte, welches ein Emulsioniren des Mercurooxalates, eine gleichmässigere Ausbreitung und ein besseres Haften auf dem Papiere ermöglichen würde.

Um einen gleichmässigen Ueberzug zu erhalten, hat Namias versucht, das Papier zuerst auf einer Mischung von Arrowroot und Kaliumoxalat, und nach dem Trocknen auf einer Lösung von Mercuronitrat schwimmen zu lassen. Das auf diese Weise erhaltene Mercurooxalat

zeigt aber nur eine geringe Empfindlichkeit und haftet auch nicht gut auf dem Papiere.

II. Mercurisalze.

Auch die Mercurisalze haben mehr oder weniger die Eigenschaft, sich im Lichte zu verändern. So z. B. zersetzt sich das Mercurichlorid, in wässeriger Lösung dem Lichte ausgesetzt, nach dem Schema:

$$2HgCl_2 + H_2O = Hg_2Cl_2 + 2HCl + O.$$

In alkoholischen und ätherischen Lösungen findet die Zersetzung viel rascher statt als in wässerigen, da die organischen Lösungsmittel das freiwerdende Chlor leichter an sich ziehen als das reine Wasser.

Wenn man zu einer wässerigen Lösung von Mercurichlorid etwas Oxalsäure oder etwas lösliches Oxalat hinzufügt, geht die Zersetzung im Lichte mit einer relativ grossen Geschwindigkeit vor sich. Es bildet sich Mercurochlorid, welches sich niederschlägt, Salzsäure, welche in Lösung bleibt und Kohlensäure, welche entweicht, nach dem Schema:

$$2HgCl_2 + C_2O_4H_2 = Hg_2Cl_2 + 2HCl + 2CO_2.$$

Mercuribromid und Mercurijodid verhalten sich analog.

Die seit längerer Zeit bekannte Reaction des Gemisches Mercurichlorid + Oxalat fand Anwendung als Photometerlösung (s. Bd. I, Abth. I, S. 378). Als lichtempfindlichste Mercurisalze hat Namias jene aus der Gruppe der Mercuriammon-Verbindungen gefunden. Zu dieser Gruppe tritt ein zusammengesetztes Radical ($Hg = NH_2$) ein, welches wie ein monovalentes Metall wirkt. Dieses Radical kann als ein Derivat des Radicals Ammonium, durch Substitution eines bivalenten Atomes Quecksilber durch zwei Atome Wasserstoff, angesehen werden.

Mercuriammoniumoxalat. Um diese Verbindung darzustellen, kann man entweder vom Mercurioxalat oder Mercuriammoniumchlorid, oder vom Mercuricarbonat ausgehen (Namias).

Das Mercurioxalat kann nicht in analoger Weise wie das Mercurooxalat dargestellt werden, da bei Hinzufügung von Ammonium- oder Kaliumoxalat selbst bei einer gesättigten Lösung von Mercurichlorid kein Niederschlag erhalten wird. Eine Methode zur Bereitung des Mercurioxalates ist folgende:

Man schlägt eine warm gesättigte, also 30—40procentige Lösung von Mercurichlorid durch einen Ueberschuss an Natriumcarbonat nieder. Der entstehende dunkelrothe, aus Mercuricarbonat bestehende Niederschlag hat eine grosse Dichte, setzt sich rasch ab und kann durch Decantiren gewaschen werden.

Setzt man dem Niederschlag alsdann eine gesättigte Lösung von Oxalsäure im Ueberschuss zu und wärmt durch einige Zeit mässig, so

wird sich das Mercuricarbonat unter Kohlensäureentwicklung in Mercurioxalat umsetzen nach dem Schema:

$$HgCO_3 + H_2C_2O_4 = HgC_2O_4 + CO_2 + H_2O.$$

Sobald der Niederschlag vollkommen weiss geworden, kann man überzeugt sein, dass nur mehr Mercurioxalat vorhanden ist.

Man wäscht denselben in siedendem, destillirtem Wasser durch Decantiren.

Aus dem auf die eine oder andere Art dargestellten Mercurioxalat kann man die Ammonverbindungen durch einfache Behandlung mit Ammoniak erhalten, und zwar:

$$2HgC_2O_4 + 4H_3N = (NH_2Hg)_2C_2O_4 + (H_4N)_2C_2O_4.$$

Die entwickelte Formel des Mercuriammonoxalates ist folgende:

$$\begin{array}{l} H \searrow \\ H - N - O - C = O \\ Hg \nearrow \qquad\qquad\quad | \\ Hg \searrow \qquad\qquad\quad | \\ H - N - O - C = O \\ H \nearrow \end{array}$$

Aus der Formel kann abgeleitet werden, dass das Mercuriammoniumoxalat als Oxalat des Radicals Ammon angesehen werden kann, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Quecksilber substitutirt sind.

Dieselbe Verbindung kann man aus Mercuriammoniumchlorid erhalten. Wenn man Mercurichlorid mit Ammoniak behandelt, entsteht ein schwerer, weisser Niederschlag von Mercuriammoniumchlorid:

$$HgCl_2 + 2H_3N = \begin{array}{l} Hg \searrow \\ H - N - Cl \\ H \nearrow \end{array} + H_4NCl.$$

Wie man aus dem Schema sieht, ist die Constitution des Niederschlages ähnlich jener des Mercuriammoniumoxalates. Es ist sowohl in kaltem als warmem Wasser wenig, in Jodsulfit oder Hyposulfit leicht löslich. Im Lichte verändert es sich nicht merklich. Mit starken Säuren behandelt, gibt es Quecksilber- und Ammoniumsalz.

Aus dem Mercuriammoniumchlorid entsteht durch Behandlung mit Ammonoxalat, Mercuriammoniumoxalat nach dem Schema:

$$2HgH_2NCl + (H_4N)_2C_2O_4 = (HgN_2N)_2C_2O_4 + 2H_4NCl.$$

In der Wärme findet die Umwandlung rascher statt.

Eine letzte Methode zur Bereitung des Mercuriammoniumoxalates besteht in der Behandlung des Mercuricarbonates (erhalten als Niederschlag bei Behandlung von Mercurichlorid mit Natriumcarbonat) mit einer Lösung von Ammoniumoxalat. Der Niederschlag wird in Folge der Umwandlung in Mercuriammoniumoxalat nach und nach vollständig weiss.

Die dabei stattfindende Reaction verläuft nach dem Schema:

$$2HgCO_3 + (H_4N)_2C_2O_4 = (HgH_2N)_2C_2O_4 + 2H_2O + 2CO_2.$$

Ueber die Natur der Verbindung lässt sich sagen, dass dieselbe, je nach der Bereitungsart von einer weissen oder gelblichen Farbe ist, von verdünnter Schwefel- oder Salpetersäure kaum, von verdünnter Salzsäure nur langsam angegriffen wird.

Natrium- oder Kaliumhydroxyd zersetzen selbe sehr rasch unter Bildung von gelbem Quecksilberhydroxyd. Ammoniak, sowie Natrium- oder Kaliumcarbonat in der Kälte wirken nicht ein.

Die Lösungen von Natriumsulfit oder Hyposulfit lösen die Verbindung leicht auf. Die Löslichkeit scheint jedoch, je nach der Herstellungsart der Verbindung, eine verschiedene zu sein. Ueber die hierbei entstehende neue Verbindung kann ich noch nichts Bestimmtes angeben. Es ist jedoch ausgeschlossen, dass die Sulfite reducirend einwirken, da sich in der Flüssigkeit keine schwarzen Niederschläge, von Mercuroverbindungen oder von metallischem Quecksilber herrührend, bilden. Nur wenn das Mercuriammoniumoxalat durch Unvorsichtigkeit bei der Darstellung eine Verunreinigung durch Mercurosalze erfahren hat, bildet sich bei der Behandlung mit Sulfit oder Hyposulfit ein schwarzer Niederschlag. Es ist wahrscheinlich, dass das Natriumsulfit oder Hyposulfit das Mercuriammoniumoxalat in Mercuriammoniumsulfit oder -Hyposulfit überführen, welche Verbindungen in einem Ueberschuss von Sulfit oder Hyposulfit löslich sind. Das Mercuriammoniumoxalat löst sich leicht in einer Lösung von Kaliumcyanid, etwas schwerer in einer concentrirten Lösung von Ammonium- oder Kaliumsulfocyanid. Eine concentrirte Lösung von Kaliumjodid übt eine langsam lösende Wirkung aus. Die Lichtempfindlichkeit des Mercuriammoniumoxalates ist ziemlich bedeutend. Dem Lichte ausgesetzt, wird es in kurzer Zeit braun, welche Färbung mit der Dauer der Belichtung an Intensität zunimmt.

Ueber die durch die Lichteinwirkung stattfindende Veränderung des Mercuriammoniumoxalates lässt sich nur hypothetisch sagen, dass wahrscheinlich das Oxalat in Suboxalat unter gleichzeitiger Entwicklung von Kohlensäure übergeführt wird. Beim Mercurooxalat wurde angenommen, dass durch die Lichtwirkung eine Verbindung von Quecksilber mit Mercurooxalat gebildet wurde. Hier hingegen müsste man annehmen, dass es sich um eine Verbindung des Radicals Mercuroammonium mit Mercuriammoniumoxalat, etwa nach dem Schema:

$$m(HgH_2)_2C_2O_4 = n(HgH_2)(m-n)[(HgH_2)_2C_2O_4] + 2nCO_2$$

handle.

Jedenfalls scheint es aber ausgeschlossen, dass durch die Lichtwirkung das Mercurisalz in Mercurosalz übergeführt werde, da die im Lichte entstehende Verbindung sich in Sulfit- oder Hyposulfitlösungen vollständig löst, was nicht der Fall sein könnte, wenn selbe aus einer Mercuroverbindung bestehen würde. Ueberdies wird die im Lichte entstehende Verbindung durch Ammoniak nicht geschwärzt, was bekanntlich bei Mercuroverbindungen der Fall ist.

Das Mercuriammoniumoxalat übt zum Unterschiede von anderen Quecksilberverbindungen keine coagulirende Wirkung auf Gelatine aus. Man kann daher leicht eine Mercuriammoniumoxalat-Emulsion herstellen und so wie eine Silbersalzemulsion verarbeiten. Man braucht nur das frisch bereitete und noch nicht getrocknete Mercuriammoniumoxalat in einer 10procentigen Gelatinelösung durch Schütteln zu vertheilen. Wegen des grossen specifischen Gewichtes der Quecksilberverbindung, welche ein Setzen derselben befördert, muss die Gelatinelösung nicht schwächer, eher stärker als 10procentig sein. Sowohl die Bereitung des Mercuriammoniumoxalates als der Emulsion muss bei unaktinischem Lichte geschehen. Bei Erwärmung der Emulsion im Wasserbade darf die Temperatur von 80 Grad C. ohne Alterirung der Verbindung nicht überschritten werden.

Eine mit der Emulsion präparirte Glasplatte oder ein Papier gibt, unter einem Negativ belichtet, in relativ kurzer Zeit ein genügend intensives, positives Bild. In der Sonne genügen 2—3 Minuten.

Das durch Auscopiren erhaltene Bild ist nach meinen bisherigen Versuchen nicht fixirbar, da die angewendeten Lösungsmittel für die unbelichtete Substanz auch die belichtete lösen. Ein durch Entwicklung des auscopirten Bildes hingegen erhaltene Copie lässt sich durch Behandlung mit einem der früher erwähnten Lösungsmittel des Mercuriammoniumoxalates, wie Sulfite, Hyposulfite oder Cyanide, fixiren.

Als Entwickler können nach Namias alle zum Entwickeln der Bromsilberbilder üblichen alkalischen Entwickler, jedoch zwei- bis dreimal mit Wasser verdünnt, benützt werden. Bei Anwendung concentrirter Lösungen würde sich die Reduction auch auf die unbelichtet gebliebenen Theile ausdehnen. Mir gab folgender Entwickler die besten Resultate: 3 Thl. Hydrochinon, 20 Thl. krystallisirtes Natriumsulfit, 30 Thl. krystallisirtes Natriumcarbonat, 1000 Thl. destillirtes Wasser.

Bei so entwickelnden Bildern darf die Belichtung nur sehr kurz sein. Bei sehr empfindlichem Präparat genügen 30 Secunden unter einem Negative in zerstreutem Lichte. Das Bild ist nach der Belichtung nicht sichtbar, also analog den Bildern auf Silberhaloidsalzen latent.

Durch die Entwicklung, welche 10—15 Minuten dauert, findet eine Reduction der belichteten Theile zu metallischem Quecksilber statt. Nach kurzem Waschen wird in einer concentrirten Lösung von Fixirnatron fixirt. Das Fixiren geht wahrscheinlich wegen der schweren Durchdringlichkeit der Schicht langsam vor sich und dauert ca. 1 Stunde.

Nach dem Fixiren wird gründlich durch einige Stunden gewaschen. Das erhaltene Bild zeigt grosse Beständigkeit; vor einem Jahre hergestellte Bilder zeigen heute noch keine Veränderung.

Zur Herstellung eines relativ sehr empfindlichen Präparates wird man von den an anderer Stelle angegebenen Methoden jene, welche auf die Behandlung des Mercurioxalates mit Ammoniak, und jener, welche auf die Behandlung des Mercuricarbonates mit Ammoniumoxalat basiren, den Vorzug geben. Ein gründliches Waschen nach der Behandlung mit Ammoniak oder mit Ammoniumoxalat sind hierbei Bedingung, da vorhandene Unreinlichkeiten die Empfindlichkeit schädigen.

Ein Erwärmen der Emulsion im Wasserbade durch einige Stunden, jedoch ohne die früher angegebene Temperatur zu überschreiten, erhöht die Empfindlichkeit.

Eine Analogie zwischen dem Verhalten des Mercuriammoniumoxalates mit jenem der Silberhaloidsalze im Lichte ist unverkennbar. Beide sind in denselben Lösungsmitteln löslich; die directe Lichteinwirkung, auch noch so lange verlängert, hat nur die Bildung von Subsalzen und nicht ein Freiwerden von Metallen zur Folge. Bei beiden genügt eine kurze Lichteinwirkung, um ein latentes Bild zu erzeugen, welches durch Entwicklung sichtbar wird und aus feinst vertheiltem Metall besteht.

Das Mercuriammoniumtartrat ist weniger lichtempfindlich als das Citrtat (Namias).

Mischung von Quecksilbersalzen mit anderen Substanzen

(Vergl. auch S. 206, 226 und 274).

Mercurooxalat und Ferrioxalat. Wenn man (nach Namias) unter einem Negativ ein mit einer Mischung von Mercurooxalat und Ferrioxalat überzogenes Papier dem Lichte aussetzt, erhält man ein schwaches Bild, welches durch Eintauchen in eine Lösung von neutralem Kaliumoxalat verstärkt werden kann. Die dabei stattfindende Reaction ist jener beim Platinverfahren ganz analog. Das im Lichte sich bildende Ferrooxalat wirkt auf das im Lichte leichter reducirbar gewordene Mercurooxalat ein und reducirt es zu Metall.

Die empfindliche Mischung besteht aus 20 Thl. Ferrioxalat, 100 Thl. Wasser, 30 Thl. Mercurooxalat und so viel Gummi oder Dextrin, um die Lösung dichter und an das Papier anhaftender zu machen.

Die Papierbereitung geschieht ganz analog wie beim Platinpapier.

Das Copiren dauert circa ein Drittel der Zeit wie beim Albuminpapier. Das schwach sichtbare Bild wird in einer 50procentigen Lösung von Kaliumoxalat ent-